

《量子多体的理论与计算》

主题I：课程总体介绍

关键词：量子多体、理论、计算

主讲教师：施均仁（理论部分、计算）、李新征（计算，第一性原理）

内容提要

- 本课程的历史、特点、与学院其它研究生课程的区别；
- 在历史与逻辑相统一的思路下（物理学史的角度），本课程是如何形成的？
- 本课程的内容设置；（重点）
- 教材；
- 习题与考试。

1.本课程的历史、特点、与学院其它研究生课程的区别

首先，作为北大物理学院的学生，你们应该知道学院的课是主要是由各个系所的老师承担的；

特别是高年级课程（大学课严格意义上就是基础课、高年级课两种），这是由“物理学或许永远不会成熟这个特质”决定的；

《量子力学》、《固体物理》学完之后，如果你是凝聚态物理、原子分子物理、光学、等离子体物理、理论物理、化学、材料这些学科的学生，一般你要学习如下课程。

《量子电动力学》 《群论》

《高等量子力学》

《量子场论》

《固体理论》

《量子统计》

《量子多体》 → 某一年到我手里了。



我要基于科研现在的状态，来策划这门课！

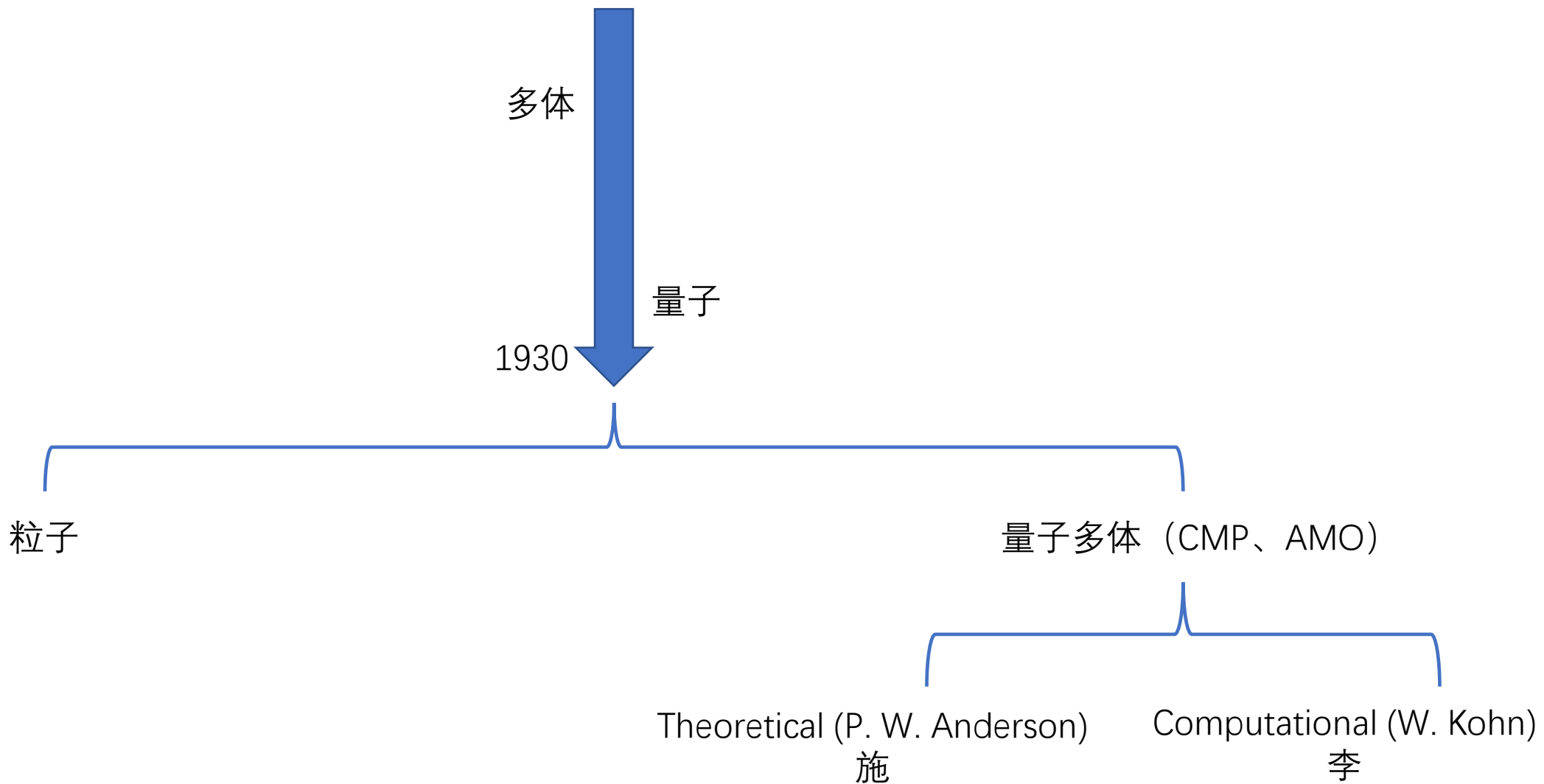
1.本课程的历史、特点、与学院其它研究生课程的区别

物理学发展到现在这个状态，在一个真实的系统（很多情况下是多体系统，比如凝聚态体系、AMO）中，利用量子力学、统计物理的手段取理解物性，已经成为了理论方法上的标配。

与之相应，在好一些的大学的物理系，根据师资配备，上一页的那些课程中的一些，一般都会被开设。

- 这些课的侧重点一定要不一样！《高等量子力学》是《量子力学》最基本的补充；《量子统计物理》关注的是统计是如何被量子力学改变的；《量子场论》关注场论方法；《固体理论》关注固体体系。它们的很多内容，会不可避免地重复。但只要重点明确，课程就是有价值的！
- 我们的课程特点，就是：1) 在量子力学的层面理解多体问题！ 2) 理论+计算。

➡ 说白了，就是要把均仁老师懂的，和我懂的，进行一个整合。形成一门在下面的若干年，会对凝聚态物理的发展具有一定指导意义的课程！ ➡ 尝试中（听听即可）！



➡ 说白了，就是要把**均仁老师懂的**，和**我懂的**，进行一个整合。形成一门在下面的若干年，会对凝聚态物理的发展具有一定指导意义的课程！ ➡ **尝试中（听听即可）！**

内容提要

- 本课程与学院其它研究生课程的区别及自身特点；
- 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？（重点）
- 本课程的内容设置；（重点）
- 教材；
- 习题与考试。

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

抓住这两个关键词（多体、量子），我们来看一下这个课程是如何形成的？

➤ 先看多体系统：

在《原理》中，牛顿描述的是两个天体相互吸引的运动，但明确地说了万有引力存在于各个星体间。问题是类似多体问题并没有解析解。实际上，牛顿力学太阳系行星的运动描述中，两体解在一些情况下都不能带来好的结果。

以地球、太阳、月亮三者的耦合运动为例，1747年，法国数学家、天文学家克莱罗（Alexis Claude Clairaut, 1713-1765）就利用一些三体运动的近似规律对月球轨道近日点进行了准确的描述。该问题也是牛顿曾经的研究课题。1752年，克莱罗也因此工作获得圣彼得堡学术奖（那个时候沙俄正在紧锣密鼓地向西欧学习，像丹尼尔·伯努利、欧拉都在圣彼得堡从事过长期的学术研究）。

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

抓住这两个关键词，我们来看一下按历史与逻辑相统一的思路，这个课程是如何形成的？

➤ 先看多体系统：

与克莱罗同时，以及之后，丹尼尔·伯努利、欧拉、拉格朗日、拉普拉斯都对这种问题进行过系统的研究。

这些研究导致了海王星的发现。具体而言，就是在1844和1846年，英国天文学家亚当斯（John Couch Adams, 1819-1892）和法国天文学家勒威耶（Urbain Jean Joseph Le Verrier, 1811-1877）分别独立地使用天体力学理论预测出一个尚未发现的行星（即海王星）。1846年9月，德国天文学家加勒（Johann Gottfried Galle, 1812-1910）在勒威耶理论预测的位置附近发现了这颗行星。

（恒星+行星，但需要以扰动的方式考虑其它行星/卫星对这个行星运动的影响）

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

抓住这两个关键词，我们来看一下按历史与逻辑相统一的思路，这个课程是如何形成的？

➤ 先看多体系统：

这个发现，也让人们进一步意识到了类似多体问题的重要性。

Indeed, in the late 19th century King Oscar II of Sweden, advised by Gösta Mittag-Leffler, established a prize for anyone who could find the solution to the following problem. The announcement was quite specific:

Given a system of arbitrarily many mass points that attract each according to Newton's law, under the assumption that no two points ever collide, try to find a representation of the coordinates of each point as a series in a variable that is some known function of time and for all of whose values the series converges uniformly. （两个恒星+一个行星）



利用解析的手段，在数学上解决多体问题。如果用某种展开的话，这个展开要收敛。

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

抓住这两个关键词，我们来看一下按历史与逻辑相统一的思路，这个课程是如何形成的？

➤ 先看多体系统：

当时，做类似研究做得最好的是庞加莱（Jules Henri Poincaré, 1854-1912）。他写了一个报告On the problem of the three bodies and the equations of dynamics, 也因此于1889年获奖，相关文章也计划发表在Acta Mathematica。但很快他与Lars Edvard Phragmén（1863-1937）发现文章严重的问题，并撤回。1890年，文章的修改版发表。之后，他又用了十年把它写成一个专著《New methods in celestial mechanics》。这里，他也首次提出了混沌的概念（极小的初始条件的改变带来极大的后果的改变，这点被后人认识，是要等到计算机用于模拟之后了）。

现在，在天体物理中，多体问题被称为n-body problem，在类似恒星系统中物质分布、运动状态、动力学演化的研究发挥着重要的作用（相对论、非量子）。

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

抓住这两个关键词，我们来看一下按历史与逻辑相统一的思路，这个课程是如何形成的？

➤ 再看量子理论：

多体问题 { n -body problem: 经典力学层面（可以是相对论，已说过）
many-body problem: 量子力学层面（往往是非相对论）

但是我们需要说明的是这里的量子我们应该从两个方面去理解：

- 一个就是1923-1926年从量子论转变过来的量子力学（德布罗意、海森堡、玻恩、约当、泡利、狄拉克、薛定谔），1926年薛定谔方程提出，原子世界在非相对论极限下的规则被揭示。量子力学描述的，是场中的微观粒子，而非场本身。在这个框架下，量子多体无非是用量子力学去描述多体问题。我们这个课程中，由我负责这部分。

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

抓住这两个关键词，我们来看一下按历史与逻辑相统一的思路，这个课程是如何形成的？

➤ 再看量子理论：

这也就是**第一性原理**的凝聚态计算的理论。虽然里面也有多体微扰论的内容（换句话说就是量子场论的内容），但我们计算过程中，多关注实际的电子密度、或者实际的电子波函数，不是按系统的使用场论方法这个路子来的。

- 第二个，就是在量子力学发展过程中发展起来的**量子场论**。这部分内容在理解时，要抓住**场论**+**量子**，两个关键词，按描述物质与物质间相互作用的理论的思路来理解。实际上，本课程的第二部分（主体部分，由施老师负责）采取的就是这个思路。

➡ 历史上，这两部分工作分别发展，但它们实际上是互通的！

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

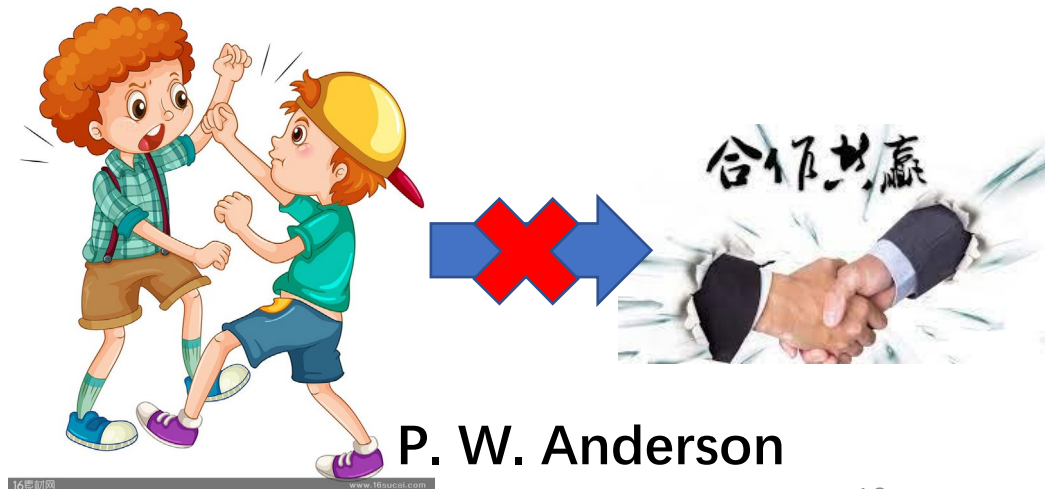
抓住这两个关键词，我们来看一下按历史与逻辑相统一的思路，这个课程是如何形成的？

➤ 这些理论在物理学中极其重要！

要理解这点，我们可以把自己放回~1930这个时间节点，物理学的发展实际上是面临一个选择的：

- 如果我满足量子力学的已有成果，利用它，也就是薛定谔方程（特殊条件下是狄拉克方程，这个实际上真正开始系统地关注类似现象已经是上世纪末的事情了），来理解真实体系中的性质。由此诞生了原子与分子物理、凝聚态物理等二级学科。
- 如果我不满足量子力学的已有成果，而是去企图探索物质深处的物理学，那我可能会关注粒子物理、核物理方面的事情。

S. Weinberg



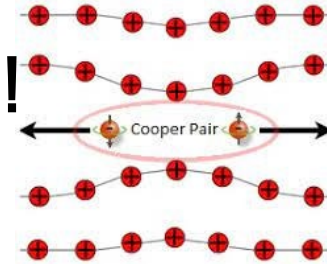
P. W. Anderson

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

抓住这两个关键词，我们来看一下按历史与逻辑相统一的思路，这个课程是如何形成的？

➤ 我们课程的核心（场论方法）扮演了重要的角色！

共赢的例子：BCS超导理论（场论方法对凝聚态的贡献）



Leon N. Cooper, *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956)

After having earned his PhD in 1954, [Cooper](#) went to the Institute for Advanced Study in Princeton. Under [Oppenheimer](#)'s directorship, the institute came to be regarded as one of the most prominent places to build a solid experience in the most recent tools of theoretical physics thanks to the cooperative environment made of several highly talented postdoctoral fellows.



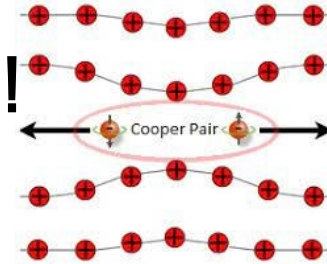
Thanks to the work Dyson, the renormalization techniques developed by Schwinger, Feynman and Tomonaga had been disseminated（传播） to a group of younger researchers, who were now contributing to the development of quantum field theory. At the Institute for Advanced Study, Cooper developed a strong interest for field theories and worked on nonrenormalizable field theories in order to understand their properties. [Bardeen](#) contacted [C. N. Yang](#)—who was then a permanent member of the Institute—to ask for suggestion about a young scholar versed in field theory that could join his group to work on superconductivity. Yang proposed Cooper who was in fact attracted by the prospect to apply quantum field theory to the solid state, although he did not have any previous knowledge of solid-state physics. In September 1955, Cooper moved to Urbana-Champaign and began working with Bardeen and the PhD candidate Schrieffer to a microscopic theory of superconductivity based on the laws of quantum mechanics.

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

抓住这两个关键词，我们来看一下按历史与逻辑相统一的思路，这个课程是如何形成的？

➤ 我们课程的核心（场论方法）扮演了重要的角色！

共赢的例子：BCS超导理论（场论方法对凝聚态的贡献）



Leon N. Cooper, *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956)

To solve the problem of finding the quantum mechanical properties of degenerate systems, Cooper decided to look for the simplest case and, only later, to generalize the result to many-body system. In agreement with Bardeen, Cooper investigated the system made by two electrons just outside the Fermi surface to understand which were the properties that would have led to the emergence of the Meissner effect. Starting from quantum mechanical considerations, in September 1956 Cooper demonstrated that in a degenerate Fermi gas—an ensemble of a large number of non-interacting fermions that occupy all the states up to the Fermi energy—if the net force between the two electrons is attractive (however small the attraction might be) they form a bound state whose energy lies just below the Fermi surface.

Although Cooper's demonstration was valid for any kind of attraction between electrons, Herbert Fröhlich, and, independently, Bardeen & Pines had already proposed a mechanism for the emergence of the attraction between electrons that involved the interaction between electrons and phonons, the quanta of the collective excitations of the ions forming the lattice. The bound energy is very weak and only below certain temperatures—the critical temperature of the superconductors—does the attraction overcome the Coulomb repulsion between electrons. The Cooper pairs were born.

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

抓住这两个关键词，我们来看一下按历史与逻辑相统一的思路，这个课程是如何形成的？

➤ More is different又扩展了物理学的研究范式

共赢的例子：BCS超导理论（凝聚态对粒子物理学或者说物理学的反哺：还原论的边界）

From BCS to the LHC, by Steven Weinberg

It was a little odd for me, a physicist whose work has been mainly on the theory of elementary particles, to be invited to speak at a meeting of condensed-matter physicists celebrating a great achievement in their field. It is not only that there is a difference in the subjects that we explore. There are deep differences in our aims, in the kinds of satisfaction that we hope to get from our work.

.....

I think that the single most important thing accomplished by the theory of John Bardeen, Leon Cooper, and Robert Schrieffer (BCS) was to show that superconductivity is not part of the reductionist frontier (Bardeen et al. 1957). Before BCS this was not so clear. For instance, in 1933 Walter Meissner raised the question of whether electric currents in superconductors are carried by the known charged particles, electrons and ions. The great thing that Bardeen, Cooper, and Schrieffer showed was that no new particles or forces had to be introduced to understand superconductivity. According to a book on superconductivity that Cooper showed me, many physicists were even disappointed that “superconductivity should, on the atomistic scale, be revealed as nothing more than a footling small interaction between electrons and lattice vibrations”. (Mendelssohn 1966).

2. 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？

说这么多，其实是想跟大家传递下面的核心信息：

1. 课程关注的系统很具体：凝聚态体系、冷原子体系，基本特征是多体的、量子的；
2. 在物理学院的鄙视链中，类似具体的问题或许并不处在顶端（虽然很蠢，但客观存在），但实际上类似问题却一直是物理学研究中的核心问题（从早期经典层面的多体问题研究，到量子层面场论方法的发展与应用，再到基于重整化方法对相的认识），这些问题具体，但不trivial；
3. 传统的《多体系统量子理论》课程会专注于纯理论的介绍，我们这门课是纯理论（2/3）+ 具体计算方法（1/3）；
4. 目的，是让大家学完之后，知道应该怎么在理论层面相对严格地描述实际体系。方便在以后的科研中，具体定位问题。（能稍微入门就好，路还很长）

内容提要

- 本课程¹⁸与学院其它研究生课程的区别及自身特点；
- 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？（重点）
- 本课程的内容设置；（重点）
- 教材；
- 习题与考试。

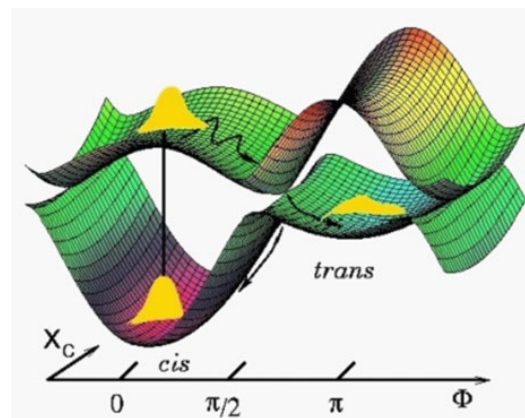
3. 课程内容设置

- 最早，人们研究的一定是完美的周期性的体系。原子核对电子运动的影响，人们先依据**玻恩-奥本海默近似**，将其在量子力学的层面去耦合。

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}) - \sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} V(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) + \sum_{i,j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j),$$



$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}) + \sum_{i,j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j),$$



1927

№ 20

ANNALEN DER PHYSIK
VIERTE FOLGE. BAND 84

1. Zur Quantentheorie der Molekeln;
von M. Born und R. Oppenheimer



3. 课程内容设置

- 在此基础上，人们可以进一步把原子核当作点电荷，并一步将其固定在晶格的平衡位置，形成所谓的完美晶格。这样，原子核对电子运动提供的就是一个完美的周期势了。
- 当原子核运动对电子量子态的影响在这个基础上被简化处理之后，人们又进一步把电子间的相互作用做成平均场。
- 这样，电子量子态的描述就彻底简化为一个周期场中的单体的量子问题，能带的概念也随之产生。
- 在其原始定义中，电子与电子间的相互作用是在平均场中的。在此理论框架下，由于原子核固定不动、电子被当作平均场，电子间的相互作用也就被完全冻结。

3. 课程内容设置

- 与之相应，电子态的描述可以对应19世纪末、20世纪初人们在用理想气体模型描述金属电导时提出的一些理论，比如Drude Model（扩展：爱因斯坦与他的故事）。
- 除了电子，在原子核运动的描述方面，人们会借助简谐晶格这样的模型，将振动量子化，用声子来描述。类似的描述电子态、原子核振动态的理论经常被称为**气体理论**。其核心，就是利用平均场来去耦合。
- 这个大概是上世纪初原子论被物理学界彻底接受、20年代末量子力学建立之后、40年代末场论方法被应用于固体物理研究之前的事情。本课程中我们将学习到的多数方法是超越这个思维范式的。
 - 1. 气体理论的思维范式，《固体物理》课上的内容；
 - 2. 密度泛函理论并不是严格意义上的平均场理论（时间节点），它是一个多体理论！

3. 课程内容设置

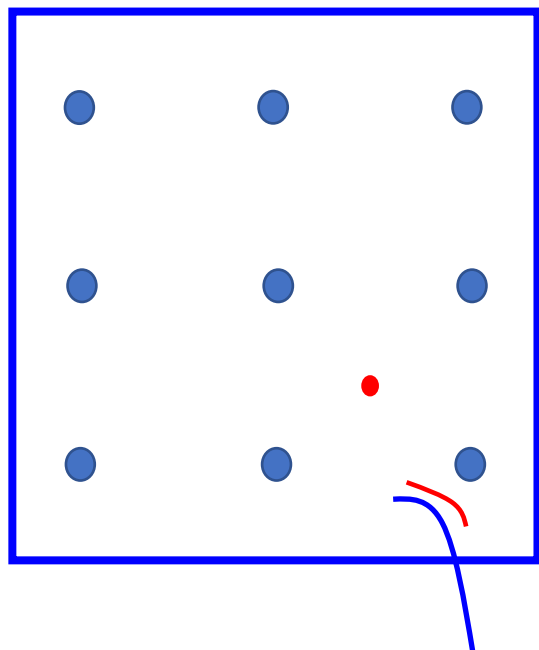
- 人们在固体物理的研究中经历的第二个阶段是**液体理论阶段**，它的一个核心特点就是人们开始关注平均场处理后各个量子的粒子之间的耦合了。
- 在历史上，类似耦合多由二次量子化的语言来表达，微扰展开也是比较有效的手段。同时，统计物理中一些手段也会进入到固体物理的研究中来。与之相关的比较典型的科学成就包括上世纪40-50年代由Bardeen、Pines、Fan、Born、黄昆先生等人主导的电-声耦合理论，由Bardeen、Cooper、Schrieffer主导的超导的BCS理论，由Fermi、Landau、Hedin主导的单电子激发理论等。
- 由于类似气体的量子态之间的微扰的耦合都很抓住这些物理过程的关键，类似理论被很多时候被称为液体理论。这也是固体物理发展过程中一个很重要的思维范式。本课程中，我们会比较详细的解释其中的很多内容。

3. 课程内容设置

- 当微扰失效的时候，多体系统的量子理论或许能给出更多让人意外的结果，比如Kondo问题、无序系统中的物理、氦3的超流现象、非常规超导。这些现象与过程都是客观存在，但是基于传统的气体或者液体理论无法给出正确描述。
- 与这些问题密切相关的是more is different这种新的思维范式，以及在负责系统的相变理论中类似于标度律这种全新的物理概念在物理学研究中的推广。这也伴随着凝聚态物理取代传统的固体物理，成为物理学研究中的一个重要方向。
- 进入本世纪后，从上世纪70、80年代开始的拓扑性质的研究又在凝聚态物理学的研究中掀起一波又一波的前沿热潮，为凝聚态物理赋予了更多、更广泛的内涵。



课程的理论部分（均仁老师）



平均场的Level

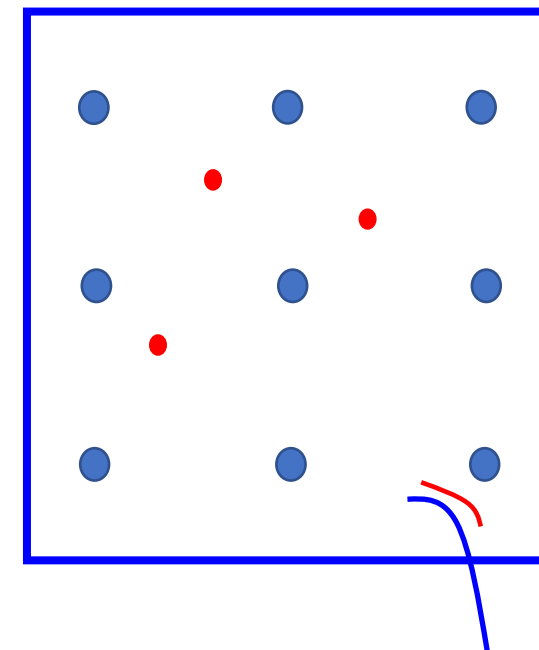
近自由电子气

紧束缚模型

DFT
Kohn

1960s

Hedin
1970s



QMC

1980s

QMC → DFT

GW

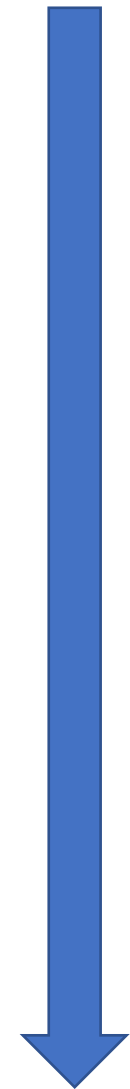
TDDFT

Phonon

Path-Integral

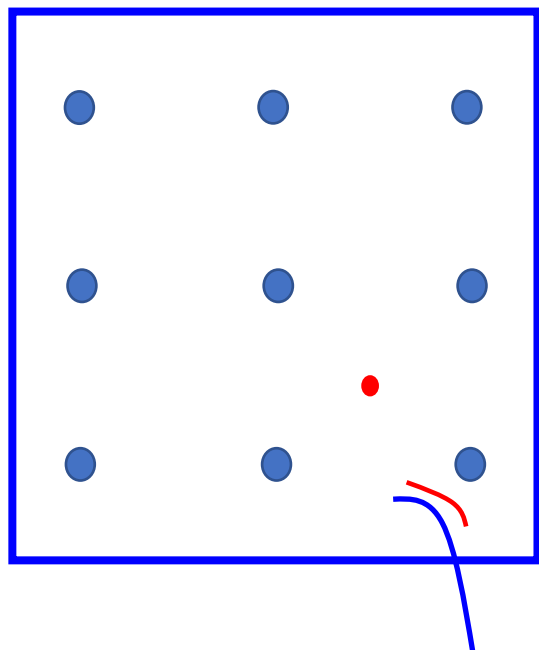
BSE

EPI



3. 课程内容设置

- 在上述理论研究中，人们对电子态、原子核振动态的描述多采用理想化的模型，比如近自由电子气、紧束缚模型。当描述相互作用的哈密顿量不复杂的时候，解析解或者比较简单的数值解都是有可能的。
- 当描述相互作用的哈密顿量复杂一些的时候，人们可以借助大型计算机来完成任任务。其中比较有代表性的就是各种量子蒙特卡洛计算方法从上世纪80年代开始的迅猛发展（陈基）。
- 同时，上世纪80年代初开始，由量子蒙特卡洛算法的发展促成的全同电子体系中交换、关联能的计算所带来的局域密度近似泛函、广义梯度近似泛函又在很大程度上促进了密度泛函理论方法的发展与应用。



平均场的Level

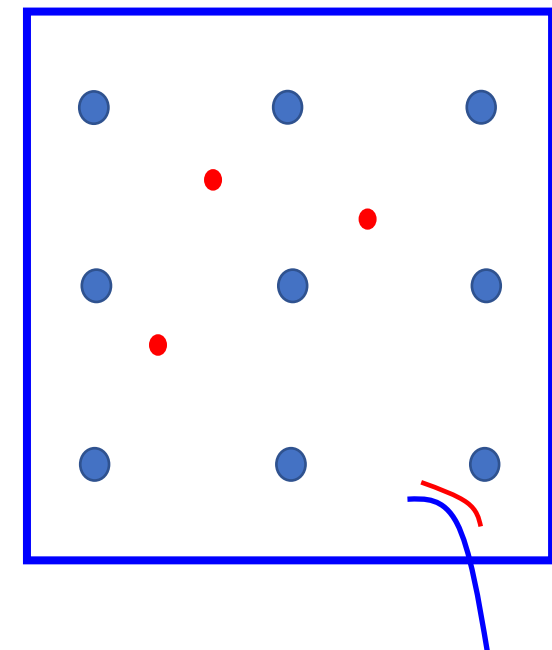
近自由电子气

紧束缚模型

DFT
Kohn

1960s

Hedin
1970s



QMC

1980s

QMC → DFT

GW

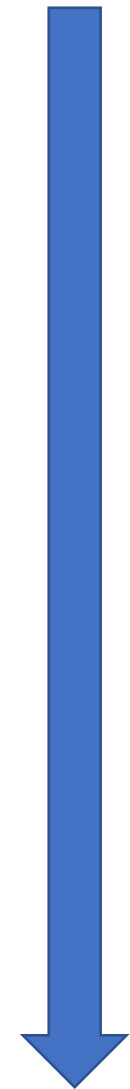
TDDFT

Phonon

Path-Integral

BSE

EPI

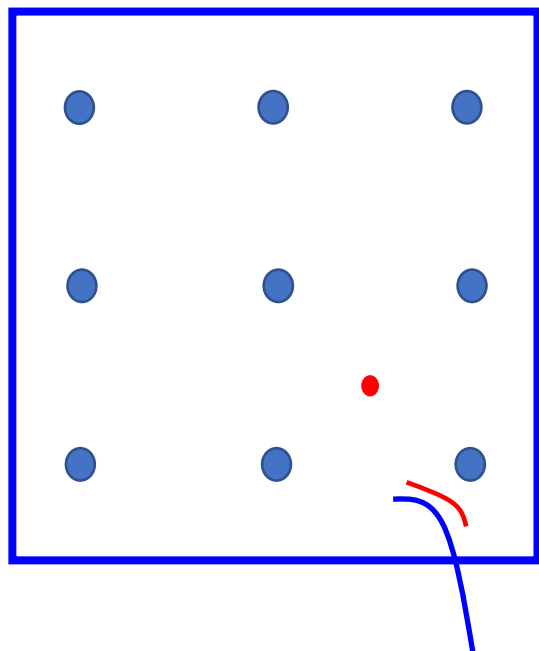


3. 课程内容设置

- 以密度泛函理论中的Kohn-Sham轨道为输入，人们又可以在多体微扰理论的理论框架下发展第一性原理的在Landau-Fermi液体理论框架下的电子激发谱理论（ GW 近似）、激子理论（Bethe-Salpeter方程）等方法。
- 与此同时，各种赝势方法的发展也在很大程度上让人们对于把之前建立的气体、液体、多体理论推广至真实体系提供了可能。
- 除了这些针对理想晶格构型下的电子结构第一性原理方法的发展，从上世纪80年代中期开始，人们也开始基于有限位移（Finite-Displacement）方法开展第一性原理的声子谱计算。与之伴随，密度泛函微扰理论也得到了很大程度的发展，使得人们针对实际体系利用第一性原理的方法计算声子谱、电子-声子耦合常数成为可能。



真实材料中，不光有电子，也有原子核了（虽然还是简谐）！



平均场的Level

近自由电子气

紧束缚模型

DFT
Kohn

1960s

Hedin
1970s

1980s

QMC → DFT

GW

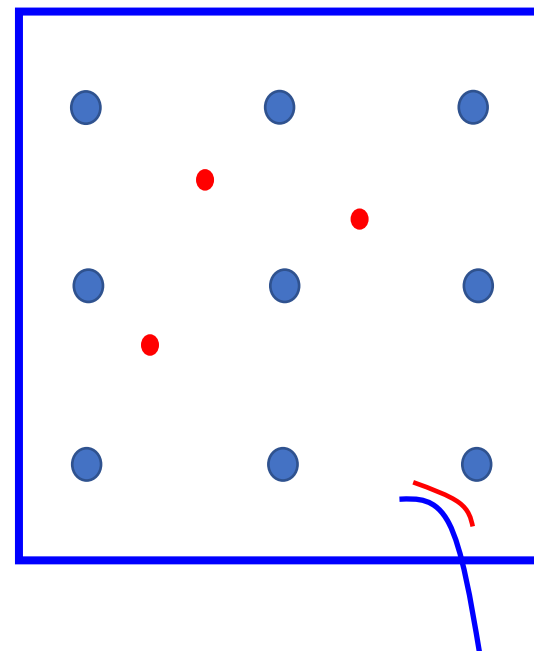
TDDFT

Phonon

Path-Integral

BSE

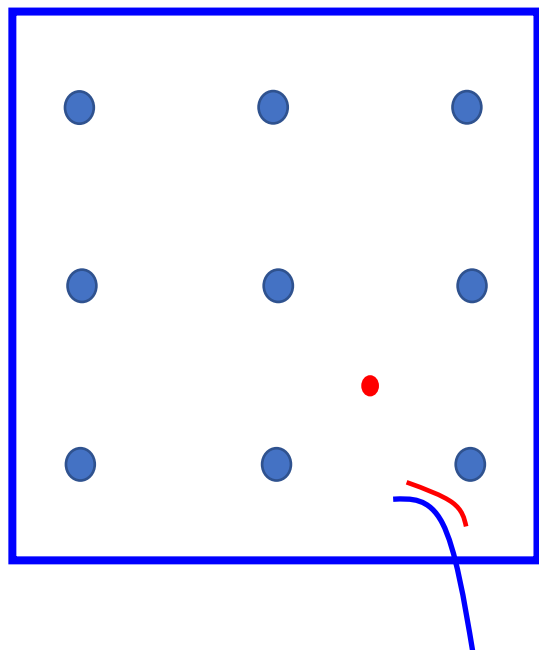
EPI



QMC

3. 课程内容设置

- 总结到这里，我这边脑子里面会涌现出的两个学术界的前辈是Walter Kohn与Lars Hedin。
- 其中，前者与Peter Hohenberg、Lu-Jeu Sham一起建立了密度泛函理论。后者提出了*GW*近似方法，并在上世纪70年代引领了人们在全同电子气这种典型的多体量子系统中的前沿研究，形成了一个被后人称为Swedish Electronic Gas Community的学术团体。
- 这些方法后来由与BSE激子方法结合推进了人们对激子效应的研究，与密度泛函微扰理论结合推进了人们对电-声耦合问题的研究。



平均场的Level

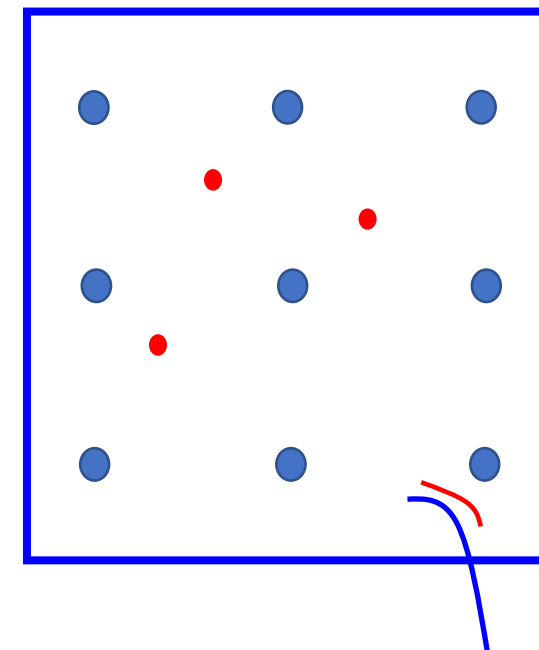
近自由电子气

紧束缚模型

DFT
Kohn

1960s

Hedin
1970s



QMC

1980s

QMC → DFT

GW

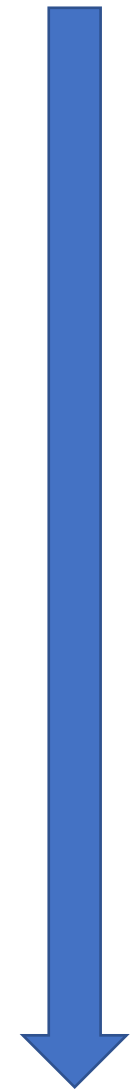
TDDFT

Phonon

Path-Integral

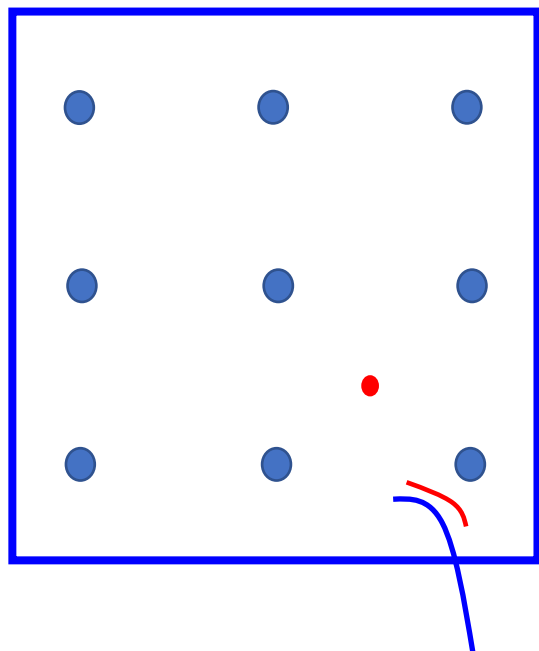
BSE

EPI



3. 课程内容设置

- 这拨科学家，与前面提到的以Philipp Anderson为（扩展：二战后的哈佛）代表的，以more is different的思维范式为指导的针对模型哈密顿量研究的科学家，就像一条大河在其上游的两条同样重要的源头，为其汇聚进而产生更大的影响提供了充分的准备。
- 在第一性原理这一支，电子结构层面，我们还有两部分内容没有提，一个是含时密度泛函理论、一个是传统的量子化学方法。
- 其中，含时密度泛函理论可以按这个方式来理解：类比人们把本征态薛定谔方程投影到密度泛函理论，人们可以把含时密度泛函理论当作含时薛定谔方程的密度泛函版本。它是在上世纪80年代中期有Runge与Gross一起提出的。上世纪90年代末，经过关键的实用算法的发展，此方法真实体系的光学性质的研究中表现出优异的性能，并开始广泛地在实际体系地电子激发态性质模拟中发挥作用。



平均场的Level

近自由电子气

紧束缚模型

DFT
Kohn

1960s

Hedin
1970s

1980s

QMC → DFT

GW

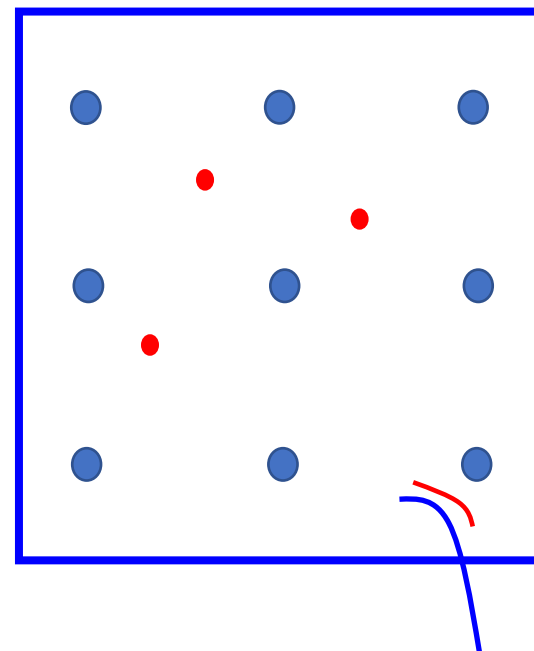
TDDFT

Phonon

Path-Integral

BSE

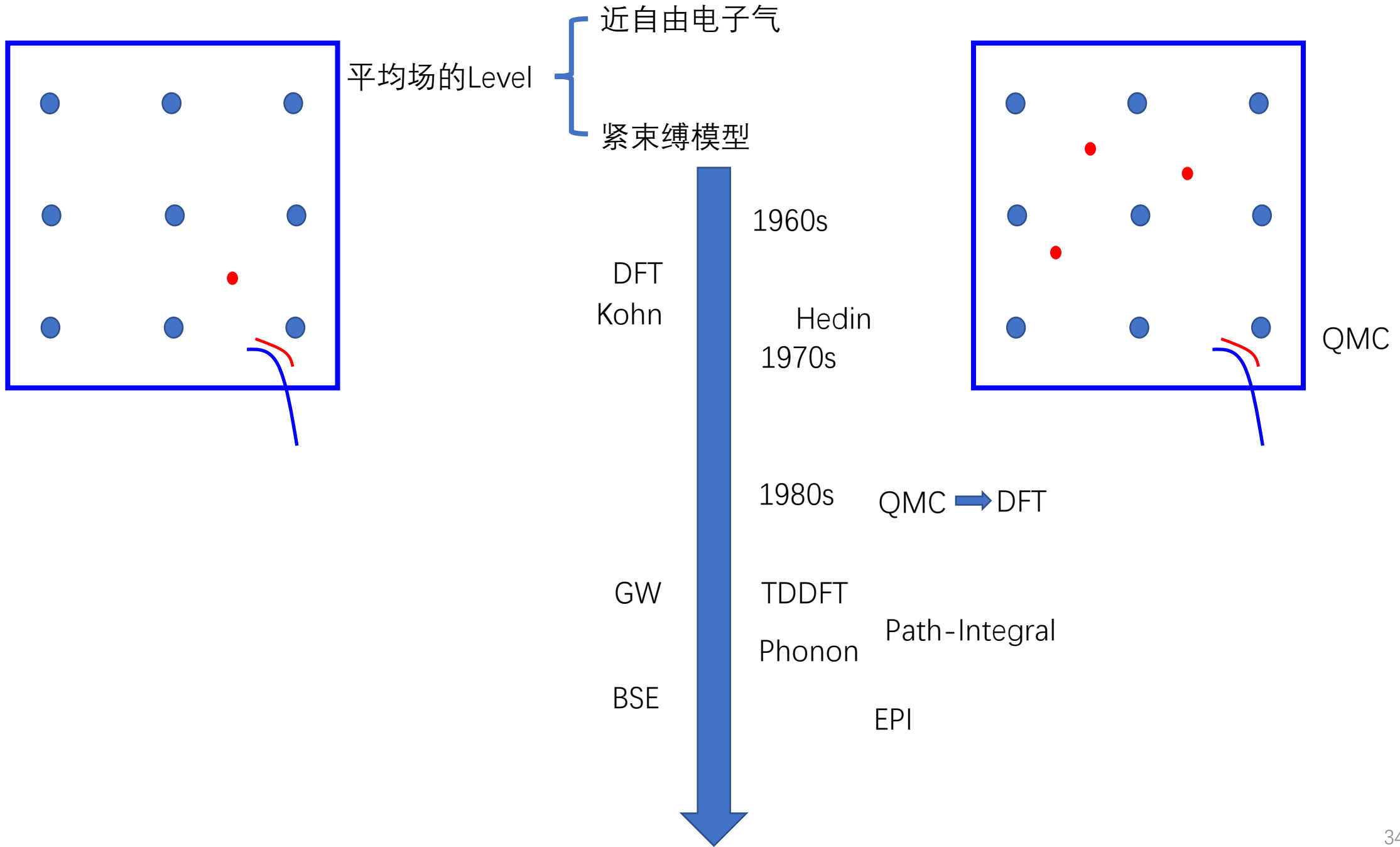
EPI



QMC

3. 课程内容设置

- 而传统的量子化学方法，也就是波函数方法，因为其可以针对实际问题系统地提高精确度，也开始深刻地影响真实体系的物性模拟研究。
- 因为这些成功，1998年John Pople（量子化学方法）也与Walter Kohn（密度泛函理论）一起获得了诺贝尔化学奖的奖励。
- 最后，在上述方法中，虽说我们提到过电-声耦合，但整体而言人们对原子核运动的描述还多是停留在把其当作经典粒子放在平衡位置或者是基于简谐近似描述其量子态这两种处理的层面上的。实际上，在更加真实的凝聚态体系中（比如液体、玻璃、软物质），原子核的构型往往并不在平衡位置。



3. 课程内容设置

- 为了描述类似问题，人们需要玻恩-奥本海默近似描述系统的总能量在远离平衡位置的实时变化。当需要考虑到电子激发态的性质时，人们甚至需要借助于玻恩-黄展开这个概念来描述电子态与原子核运动态之间的耦合。
- 沿着这个方向，有三点可以提一下。第一是上世纪80年代中期Car与Parrinello将第一性原理电子结构计算方法与分子动力学方法的结合。二是脱离简谐近似的原子核量子态描述方法，也就是路径积分的分子动力学与蒙特卡洛方法，它们在上世纪80年代、90年代、直到本世纪也取得了一些关键的进步。三是非绝热动力学方法从上世纪80年代开始，也有一些喜人的进步。近期，非绝热动力学方法与原子核量子态的非简谐近似描述更是进行了一定程度的结合。这些，应该说都是介绍多体系统的量子理论的课程中应该提到的前沿研究内容。

3. 课程内容设置

- 到此，应该说从第一性原理计算的角度来说针对一个多体系统的量子理论方法我们都已经有了比较整体的介绍。
- 讲义的第二部分是传统的多体系统的量子理论，由：二次量子化与相干态、格林函数方法、泛函积分、微扰理论、有效作用量理论与能量泛函、电子液体理论、相变与自发对称性破缺共七章组成。
- 这部分内容是传统的多体系统的量子理论课程内容中的主体，理论本身也整体比较抽象。早期的几次尝试中，我们习惯于先讲这些理论，再将其落地，讲第一性原理方法。

3. 课程内容设置

- 去年开始，我们尝试换一种讲法，先讲比较简单的实际算法。
- 再将其升华至比较抽象的理论高度，系统讲解背后的一些本质的概念。
- 在课程结束的时候，我们也会用一个具体的例子，来讲解如何将这两部分内容结合，开展一个前沿的研究。实际上，这个研究也是我们两个主讲老师的课题组在过去4年多的时间里合作的工作的一个典型代表。
- 我们希望通过这种方式能够消除选课同学对课程内容的畏惧，激发同学们对课程内容进行灵活应用的热情，进而为选课同学带来全新的选课体验！

3. 课程内容设置

第一部分（李新征）：

电子
结构

1. Hartree、Hartree-Fock、Quantum Chemistry Methods

2. Density-Functional Theory

3. Quantum Monte-Carlo Method及其近期发展

4. Many-Body Perturbation Theory and GW approximation

5. Time-Dependent Density-Functional Theory

静态原子核构型下电子的基态结构（4次）

静态原子核构型下电子的激发态结构（顶多2次）

电子 6. Molecular Dynamics and related

+ 7. Path-Integral Methods（1次）

开始考虑原子核统计效应

原子核

8. Born-Huang Expansion（1次）

第一性原理下beyond Harmonic的电-声耦合（顶多3次）

所有原子、分子、凝聚态体系

（整体 ~8次）

3. 课程内容设置

第二部分（施均仁）：

1 Second quantization and coherent states	1
1.1 Quantum mechanics	1
1.2 Quantum statistical mechanics	2
1.3 Identical particles	3
1.4 Creation and annihilation operators	4
1.4.1 Basics	4
1.4.2 Second quantized Hamiltonians	7
1.5 Coherent states	9
1.5.1 Boson coherent states	9
1.5.2 Grassmann algebra	10
1.5.3 Fermion coherent states	11
1.5.4 Gaussian integrals	13
1.6 Summary	13
2 Green's functions	15
2.1 Green's functions and observables	15
2.1.1 Time-ordered Green's functions	15
2.1.2 Evaluation of Observables	17
2.1.3 Response functions	18
2.1.4 Species of Green's functions	20
2.2 Fluctuation-dissipation theorem	21
2.2.1 Real time Green's functions	21
2.2.2 Thermal Green's function and analytic continuation	22
2.3 Non-equilibrium Green's function	22
2.4 Summary	24
3 Functional integrals	25
3.1 Feynman path integrals	25
3.2 Imaginary time path integrals and the partition function	26
3.3 Functional integrals	28
3.4 Partition function and Green's functions	29

4 Perturbation theory	32
4.1 General strategy	32
4.2 Finite temperature formalism	34
4.2.1 Labeled Feynman diagrams	34
4.2.2 Unlabeled Feynman Diagrams	36
4.2.3 Hugenholtz diagrams	36
4.2.4 Frequency and momentum representation	37
4.2.5 The linked cluster theorem	39
4.2.6 Green's functions	39
4.3 Zero temperature formalism	41
4.3.1 Ground state energy and Green's function	41
4.3.2 Diagram Rules	43
4.3.3 Free Fermion propagators	44
4.4 Contour formalism	45
4.5 Summary	45
5 Effective action theory and energy functionals	49
5.1 Effective action	49
5.2 Irreducible diagrams and integral equations	52
5.2.1 Self-energy and Dyson's equation	52
5.2.2 Perturbative construction of the Luttinger-Ward functional	53
5.2.3 Second order vertex function	54
5.2.4 Higher order equations	55
5.2.5 Keldysh Formulation	56
5.2.6 Other sources	56
5.3 Landau Fermi-liquid theory	57
5.3.1 Phenomenological approach	57
5.3.2 Microscopic underpinning	59
5.4 Generalizations	61
6 Theory of electron liquid	63
6.1 Energy	63
6.1.1 Hartree-Fock approximation	63
6.1.2 High order contributions	65
6.1.3 General structure of the self-energy	66
6.2 Density response function	67
6.2.1 Basic properties	67
6.2.2 Random phase approximation (RPA)	69
6.2.3 Local field correction	72
6.3 Plasmon	75
6.3.1 Collective excitation	75
6.3.2 Functional integrals of plasmons	77
6.3.3 Collective excitations	79

7 Phase transitions and spontaneous symmetry breaking	81
7.1 General theory	81
7.1.1 Phase transitions	81
7.1.2 Landau theory	81
7.1.3 Mean field theory	84
7.1.4 Fluctuations	85
7.2 Bose-Einstein condensation and superfluidity	87
7.2.1 Phase transition	87
7.2.2 Superfluidity	88
7.2.3 Bogoliubov transformation	89
7.3 Superconductivity	90
7.3.1 Introduction	90
7.3.2 Cooper instability	91
7.3.3 Mean field theory	93
7.3.4 Effective field theory and Anderson-Higgs mechanism	95

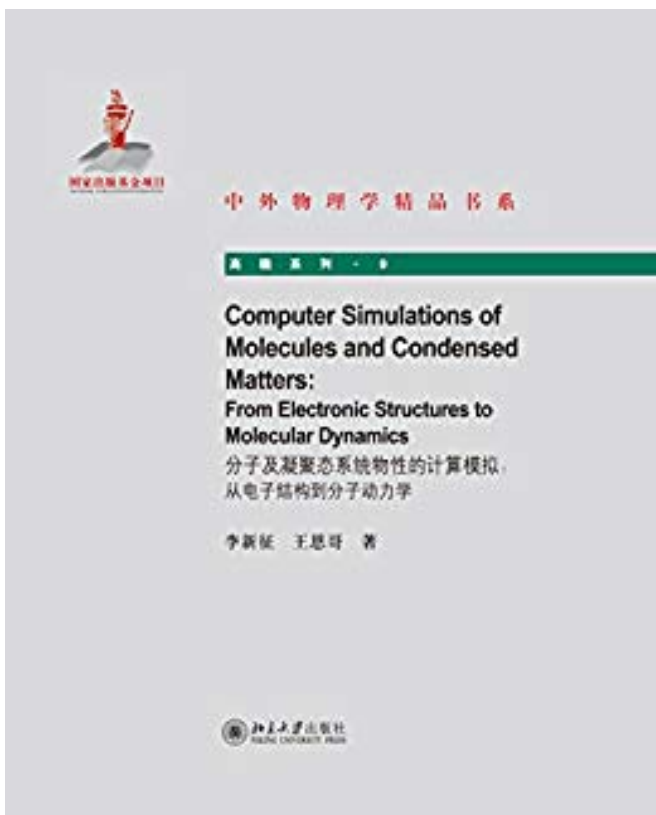
精致的讲义！

内容提要

- 本课程⁴⁰与学院其它研究生课程的区别及自身特点；
- 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？（重点）
- 本课程的内容设置；（重点）
- 教材；
- 习题与考试。

4. 教材

李课件+



施课件+

- NO J. W. Negele and H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems* (Addison-Wesley, 1988).
–Functional integral formalism
- AS Alexander Altland and Ben D. Simons, *Condensed Matter Field Theory* (Cambridge University Press, 2010).
–Various applications in condensed matter physics
- GV G. Giuliani and G. Vignale, *Quantum Theory of the Electron Liquid* (Cambridge University Press, 2005).
–Theory of the electron liquid
- HJ Hartmut Haug and Antti-Pekka Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors* (Springer, 2008).
–Non-equilibrium Green's function
- FW A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw Hill, 2003).
- MH G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Kluwer Academic, 2000).
- FR E. Fradkin, *Field Theories of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2013).

内容提要

- 本课程⁴²与学院其它研究生课程的区别及自身特点；
- 在历史与逻辑相统一的思路下，本课程是如何形成的？（重点）
- 本课程的内容设置；（重点）
- 教材；
- 习题与考试。

5. 习题与考试

- 平时成绩按两种方式考核：作业、编程，占50%。
- 期末成绩50%。
- 助教：xxx（课程群群主，大家也都留一下email）

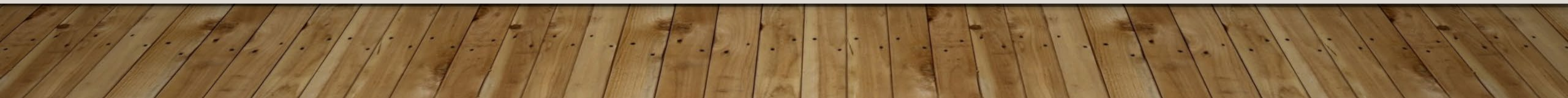
主题1（课程总体介绍） 结束

44

《多体系统的量子理论》

主题2：波函数方法 (Hartree、Hartree-Fock、post-Hartree-Fock)

主讲教师：李新征（第一性原理方法部分）



内容提要

45

- 第一性原理电子结构方法的整体介绍;
- 波函数变分
- Hartree方法
- Hartree-Fock方法
- Post-Hartree-Fock

第一性原理电子结构方法的整体介绍

如果我们停留在非相对论的角度，用去理解微观世界，在物理上，基本方程在1926年就已经提出。

Second Series

December, 1926

Vol. 28, No. 6

THE PHYSICAL REVIEW

AN UNDULATORY THEORY OF THE MECHANICS OF ATOMS AND MOLECULES

By E. SCHRÖDINGER

ABSTRACT

The paper gives an account of the author's work on a new form of quantum theory. §1. The Hamiltonian analogy between mechanics and optics. §2. The analogy is to be extended to include real "physical" or "undulatory" mechanics instead of mere geometrical mechanics. §3. The significance of wave-length; macro-mechanical and micro-mechanical problems. §4. The wave-equation and its application to the hydrogen atom. §5. The intrinsic reason for the appearance of discrete characteristic frequencies. §6. Other problems; intensity of emitted light. §7. The wave-equation derived from a Hamiltonian variation-principle; generalization to an arbitrary conservative system. §8. The wave-function physically means and determines a continuous distribution of electricity in space, the fluctuations of which determine the radiation by the laws of ordinary electrodynamics. §9. Non-conservative systems. Theory of dispersion and scattering and of the "transitions" between the "stationary states." §10. The question of relativity and the action of a magnetic field. Incompleteness of that part of the theory.

$$\Delta\psi + 8\pi^2m(E - V)\psi/h^2 = 0, \quad (16)$$

之后，只要量子力学不错，我们对客观世界的认识也就应该清楚了。但实际上不是这样。从单体到多体的过渡，概念上有很多漂亮的手段，实际处理起来，都是复杂的、dirty的。

对比牛顿方程，它定义了经典力学。之后，数学与力学的发展是相互交织的，中心在法国。当18、19分析力学这些东西出来之后。物理学认为形式上已成熟，并把它踢了出去。

但经典力学问题远没有解决，因为解析的手段能力太有限。在上世纪50年代计算作为一个强有力的工具进入力学研究之后，力学学科本身得到了质的发展。他们的很多研究也开始向微观层面过渡。其中很多研究，还需要回物理这边找工具。

第一性原理电子结构方法的整体介绍

从这个角度来说，当初把力学从物理分离出去，是否正确？每个人都可以想一下。

说回量子多体问题，它的本质就是一个多体的薛定谔方程。怎么求解？人们发展出了二次量子化、纠缠态、格拉斯曼代数、高斯积分、费曼的路径积分方法（纠缠态下的表述形式）、微扰论（维克定理、费曼图）、……等手段。

这些手段更多的是一种语言，是一种描述多体量子系统的语言。

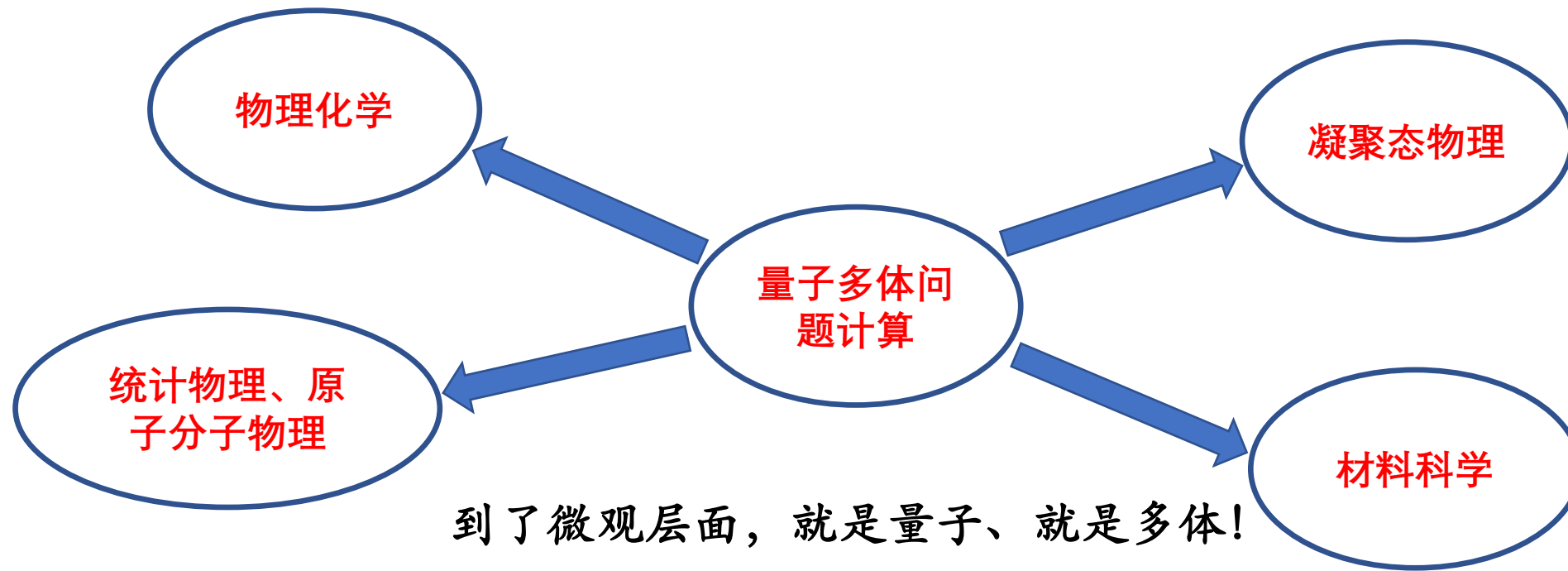
多体量子系统这个问题在很长的时间内（或者是永远）都会是一个问题。需要专业的人士来研究。

凝聚态物理的核心价值，很大程度上也在这里（多体+量子）。

当然，多体量子物理不止是凝聚态。凝聚态体系的相互作用就是库仑作用。量子多体的相互作用可以是其它形式，可以很炫，对应复杂的哈密顿量（冷原子的新进展，允许你构造哈密顿量，进而观测到一些新奇的现象）。

第一性原理电子结构方法的整体介绍

但回到真实的凝聚态体系本身，我们面临的就解多体薛定谔方程的问题。



在上世纪20年代末这个时间节点上，与物理学家不停地通过场论方法寻求多体问题最漂亮的数学描述相反，理论化学家从开始，就认准了多体波函数这条路。

它的好处是可以与实际体系直接对应，相应的方法叫第一性原理 (ab initio, ab init. (量化群体), first-principles (凝聚态物理、材料))。

第一性原理电子结构方法的整体介绍

- 原意: from the beginning。理论中你有个基本假设, 就是量子力学、统计物理是对的。在此基础上, 你做近似, 但你不假定其它东西。这个词的一个特征是 polymorphous, 也可泛指微观理论 (与唯象对应)。
- 下面这些话你是否认同 (请判断)?
 1. 第一性原理就是密度泛函理论?
 2. BCS理论是第一性原理的?
 3. 凝聚体计算研究中, 和第一性原理计算研究对应的是基于模型哈密顿量的计算研究。
- 为什么要关注第一性原理?
 1. 基本微观理论。
 2. 针对具体材料, 有可预测性。
 3. 结果很直观。
 4. 现在看, 挺有前途的。

第一性原理电子结构方法的整体介绍

关闭

Web of Science™
第 1 页 (记录 1 -- 50)

打印

◀ [1] ▶

第 1 条, 共 50 条

作者: LEE, CT (LEE, CT); YANG, WT (YANG, WT); PARR, RG (PARR, RG)

作者识别号:

作者	ResearcherID 号	ORCID 号
Yang, Weitao	C-1109-2008	

标题: DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION-ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON-DENSITY

来源出版物: PHYSICAL REVIEW B

卷: 37

期: 2

页: 785-789

DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785

出版年: JAN 15 1988

被引频次合计: 54111

第 2 条, 共 50 条

作者: Perdew, JP (Perdew, JP); Burke, K (Burke, K); Ernzerhof, M (Ernzerhof, M)

作者识别号:

作者	ResearcherID 号	ORCID 号
burke, kieron	P-9201-2014	
djemia, philippe	F-4407-2010	0000-0003-4313-8731
Das, Bhaskar	J-4027-2012	0000-0001-7444-0701

标题: Generalized gradient approximation made simple

来源出版物: PHYSICAL REVIEW LETTERS

卷: 77

期: 18

页: 3865-3868

DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865

出版年: OCT 28 1996

被引频次合计: 48322

第一性原理电子结构方法的整体介绍

第 3 条，共 50 条
作者: BECKE, AD (BECKE, AD)
标题: DENSITY-FUNCTIONAL EXCHANGE-ENERGY APPROXIMATION WITH CORRECT ASYMPTOTIC-BEHAVIOR
来源出版物: PHYSICAL REVIEW A
卷: 38
期: 6
页: 3098-3100
DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098
出版年: SEP 15 1988
被引频次合计: 30573

前20位只有15、 18、 19、 20不是这个领域。

第 15 条，共 50 条
作者: YABLONOVITCH, E (YABLONOVITCH, E)
标题: INHIBITED SPONTANEOUS EMISSION IN SOLID-STATE PHYSICS AND ELECTRONICS
来源出版物: PHYSICAL REVIEW LETTERS
卷: 58
期: 20
页: 2059-2062
DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.2059
出版年: MAY 18 1987

光子晶体

第 18 条，共 50 条
作者: BINNIG, G (BINNIG, G); QUATE, CF (QUATE, CF); GERBER, C (GERBER, C)
作者识别号:

作者	ResearcherID 号	ORCID 号
Gerber, Christoph	G-4851-2011	

标题: ATOMIC FORCE MICROSCOPE
来源出版物: PHYSICAL REVIEW LETTERS
卷: 56
期: 9
页: 930-933
DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930
出版年: MAR 3 1986

AFM

第一性原理电子结构方法的整体介绍

这意味着什么？

1. 这些方法重要。
2. 这个领域也不难（因此做的人多）。

一方面：

了解一些第一性原理计算方法一定程度上已经成为了现代从事物质科学研究的科研人员的一种必需。

另一方面：

对于从事这方面工作的科研人员，如何保持自己的不可替代性？也成了你必须考虑的问题。

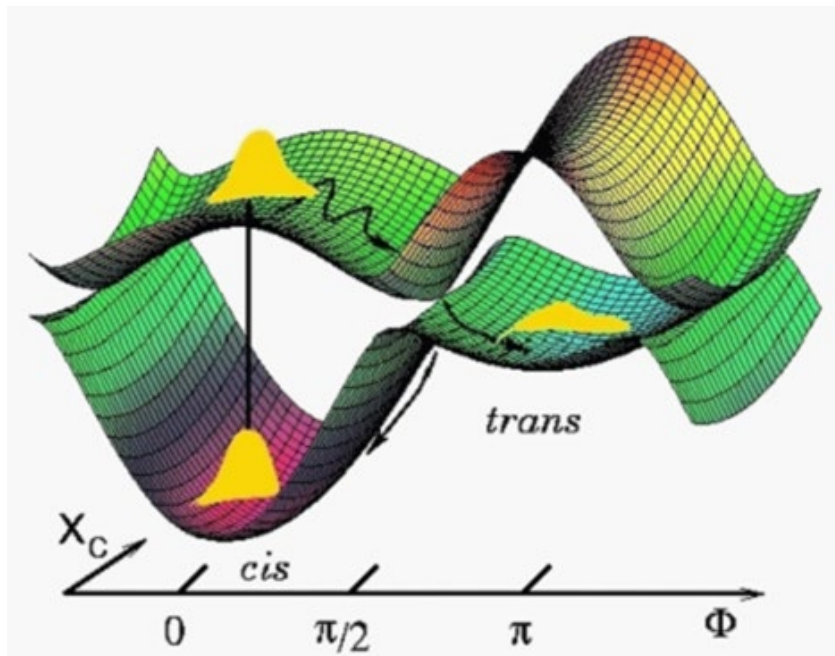
1. 懂理论，如何将很多40-70年代发展的理论模型与第一性原理的方法结合起来，在今后10-20年（更远不敢说）无疑会成为很重要的事。
2. 会程序。

第一性原理电子结构方法的整体介绍

根儿：特定外势下的多电子量子体系的本征值求解问题：

$$\hat{H}_e \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_e \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}) + \sum_{i,j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j),$$



1927

№ 20

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

1. Zur Quantentheorie der Molekeln;
von M. Born und R. Oppenheimer

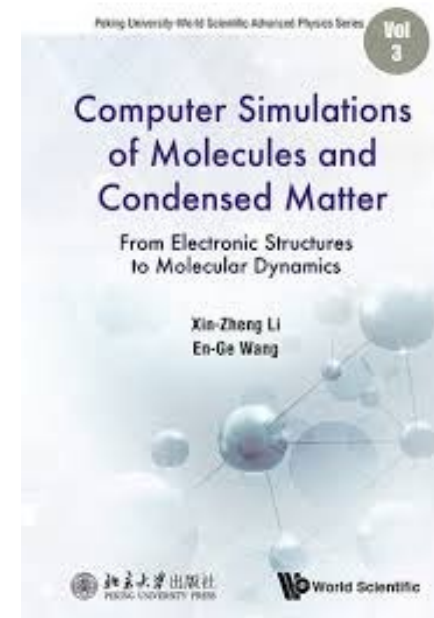
第一性原理电子结构方法的整体介绍

电子结构这个词的意思:

Since the discovery of electron as a particle in 1896-1897, the theory of electrons in matter has ranked among the great challenges in theoretical physics. The fundamental basis for understanding materials and phenomena ultimately rests upon understanding electronic structure. [1]

[1] R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods* (Univ. Princeton, Cambridge, 2004).

It is without any hesitation that we assent to R. M. Martin's point of view and take it as the first sentence when it comes to writing the introduction of this book on computer simulations of molecules and condensed matters. The electrons, being an interacting many-body entity, behave as a quantum glue which holds most of the matters together. Therefore, principles underlying the behavior of these electrons determine to a large extent properties of the system (electronic, optical, magnetic, mechanical, etc.) we are going to investigate. As a consequence, introduction to the computer simulation of molecules and condensed matters should naturally start from theories of electronic structures.



第一性原理电子结构方法的整体介绍

电子结构这个词的意思：

One point implied in this statement is that the concept of electronic structures is polymorphous, in the sense that it covers all properties related to the electrons in matter. For example, it can refer to the total energy of the electrons, their density distribution, the energy needed for extracting (injecting) one electron out of (into) the system, their response to an external perturbation, etc.. These properties are in principle measured by different experiments and described using different theoretical methods. Therefore, when saying “electronic structures”, one must specify the specific property of the electrons it refers to and the theory we are using. Among the various properties and theories in describing the electronic system, we will focus on the ones concerning depicting the total energies and the spectroscopies of the system within the *ab initio* framework throughout this book. For electronic structure theories based on model Hamiltonian, e.g. the effective-mass envelope function and the tight-binding methods, which are equally important in molecular simulations but will not be discussed here, please refer to the seminal book of R. M. Martin in Ref. [1].

第二部分的内容，到了后期，**也会go beyond Richard Martin那本书。**

原因很简单：**知识结构。**

内容提要

56

➤ 第一性原理电子结构方法的整体介绍；

➤ 波函数变分

上面讲得比较散，更多的是观点。

➤ Hartree方法

下面，更多的是数理的知识。

➤ Hartree-Fock方法

➤ Post-Hartree-Fock

波函数变分

Variational Principle:

$$E_e[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{When normalized}) \quad = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

先说明一点：极值对应本征态

波函数变分

Variational Principle:

1. Ground State $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \sum_i c_i \Psi_i | \hat{H} | \sum_j c_j \Psi_j \rangle = \sum_j c_j E_j \langle \sum_i c_i \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_j |c_j|^2 E_j$$

$$= |c_0|^2 E_0 + \sum_{j=1} |c_j|^2 E_j = \left(1 - \sum_{j=1} |c_j|^2\right) E_0 + \sum_{j=1} |c_j|^2 E_j$$

$$= E_0 + \sum_{j=1} |c_j|^2 (E_j - E_0) \geq E_0$$

在波函数变分时，控制能量期待值越来越小，波函数中激发态的部分自然会减小。

2. First Excited State When the trial wavefunction Ψ is orthogonal to Ψ_0

$$\Psi = \sum_{i=1} c_i \Psi_i$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \sum_{i=1} c_i \Psi_i | \hat{H} | \sum_{j=1} c_j \Psi_j \rangle = \sum_{j=1} c_j E_j \langle \sum_{i=1} c_i \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{j=1} |c_j|^2 E_j$$

$$= |c_1|^2 E_1 + \sum_{j=2} |c_j|^2 E_j = E_1 + \sum_{j=2} |c_j|^2 (E_j - E_1) \geq E_1$$

现在可以说波函数方法了。

内容提要

59

- 第一性原理电子结构方法的整体介绍;
- 波函数变分
- **Hartree方法**
- **Hartree-Fock方法**
- **Post-Hartree-Fock**

Hartree方法

从Hartree方法说起:

In 1927, a year after the publication of the Schrödinger equation, Hartree formulated what are now known as the Hartree equations for atoms, using the concept of self-consistency that Lindsay had introduced in his study of many electron systems in the context of Bohr theory.

Hartree assumed that the nucleus together with the electrons formed a spherically symmetric field. The charge distribution of each electron was the solution of the Schrödinger equation for an electron in a potential $v(r)$, derived from the field.

Self-consistency required that the final field, computed from the solutions was self-consistent with the initial field and he called his method the self-consistent field method.

D. R. Hartree, Proc. R. Soc. London **A113**, 621 (1928)
(right after Schrodinger Equation was proposed)



自洽场 (多体问题特有的)

Hartree方法 (general的准备)

➤ 准备:

- 全同粒子问题时的三个关键概念: 乘积态Product States、行列式Determinant、积和式Permanent (理论层面)
- 展开波函数的基组 (数值层面)
- 赝势 (数值层面)

Product states can be constructed from orthonormal single particle states $|\alpha\rangle$:

《均仁讲义》

- 乘积态

$$|\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle \equiv |\alpha_1\rangle \otimes |\alpha_2\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_N\rangle. \quad (1.30)$$

Note that we use $|\rangle$ to denote the product states.

Overlap between product states:

$$(\alpha_1 \dots \alpha_N | \alpha'_1 \dots \alpha'_N) = \langle \alpha_1 | \alpha'_1 \rangle \langle \alpha_2 | \alpha'_2 \rangle \dots \langle \alpha_N | \alpha'_N \rangle, \quad (1.31)$$

$$\begin{aligned} \psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) &\equiv (\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N | \alpha_1 \dots \alpha_N) \\ &= \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N). \end{aligned} \quad (1.32)$$

Closure relation

$$\sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle (\alpha_1 \dots \alpha_N| = 1. \quad (1.33)$$

Hartree方法 (general的准备)

Exchange symmetry

Only totally symmetric (Bosons) and anti-symmetric states (Fermions) are observed in nature:

$$\psi(\mathbf{r}_{P1}, \mathbf{r}_{P2}, \dots, \mathbf{r}_{PN}) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{Bosons}), \quad (1.34)$$

$$\psi(\mathbf{r}_{P1}, \mathbf{r}_{P2}, \dots, \mathbf{r}_{PN}) = (-1)^P \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{Fermions}). \quad (1.35)$$

Statistics theorem: Bosons (Fermions) have integer (half-integer) spins.

Normalize symmetrized states are constructed from the product states by applying symmetrizations:

$$\hat{\mathcal{P}}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{N!} \sum_P \zeta^P \psi(\mathbf{r}_{P1}, \mathbf{r}_{P2}, \dots, \mathbf{r}_{PN}),$$

• 费米子：行列式 (Determinant) (1.36)

• 玻色子：积和式 (Permanent)

$$|\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = \sqrt{\frac{N!}{\prod_{\alpha} n_{\alpha}!}} \hat{\mathcal{P}} |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle, \quad (1.37)$$

$$\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{\text{Sym.}}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{\alpha} n_{\alpha}!}} \sum_P \zeta^P \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_{P1}) \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_{P2}) \dots \psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_{PN}) \quad (1.38)$$

where we introduce the symbol

$$\zeta = \begin{cases} 1 & (\text{Bosons}) \\ -1 & (\text{Fermions}) \end{cases}. \quad (1.39)$$

Note that $\hat{\mathcal{P}}$ is the projection operator:

$$\hat{\mathcal{P}}^2 = \hat{\mathcal{P}}. \quad (1.40)$$

Hartree与Hartree-Fock的区别
就是一个对多体波函数的描述
是乘积态，一个是行列式。

Hartree方法 (general的准备)

- 展开波函数的**基组** (数值层面)

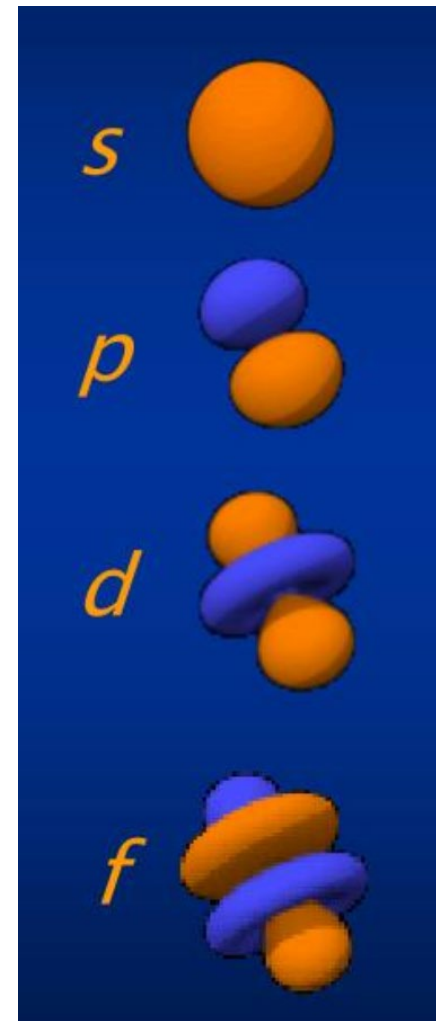
On one hand, one wants a small basis set with as **fewer basis functions** as possible, which allows a faster calculation. On the other hand, one wants a **complete basis set** with enough basis functions to represent the accurate results. If the basis set is too small, it will cause errors that a true wavefunction can not be precisely expressed with all available basis functions. This is the **basis set error**, one should have in mind this is an approximation that might lead to errors in your calculation.

In quantum chemistry codes, **atomic basis sets** are usually used. The molecules are mostly composed from atoms, so using atomic orbitals might be the best way to minimize the number of basis functions needed. The most commonly used are **Slater type** and **Gaussian type** atomic basis functions, e.g.

$$\chi_{1s}^{SF}(\zeta, \vec{r} - \vec{R}) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta|\vec{r}-\vec{R}|}$$

$$\chi_{1s}^{GF}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}|^2}$$

A. Szabo 和 N.S. Ostlund 写的 *Modern Quantum Chemistry*



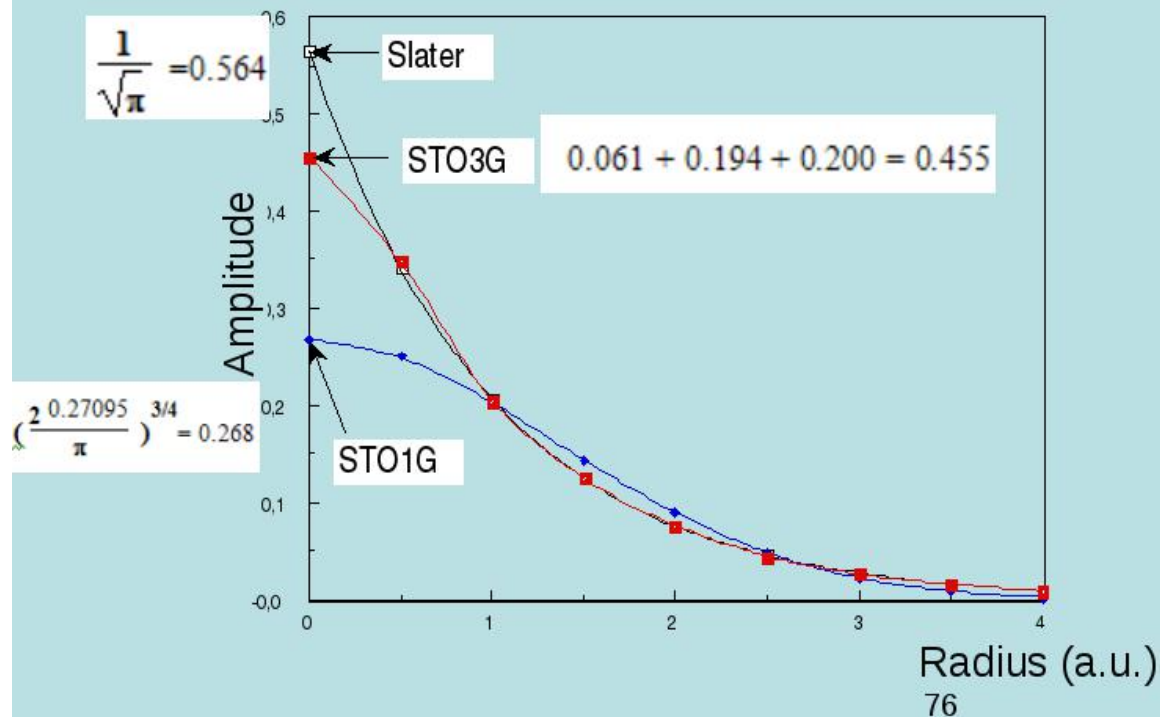
Hartree方法 (general的准备)

- 展开波函数的基组 (数值层面)

The above equations shows the example 1s functions, one can generalize the equation to 2p, 3d, etc. **Slater type functions** describes better the true atomic orbitals but **Gaussian functions** are easier for computing. Therefore people use a linear combination of Gaussian functions to mimic a Slater type function, the linear combination is called “contraction”. For example, “STO-2G”, “STO-3G”, “STO-6G” are usual minimum basis sets used in early literatures.

There are many different types of basis sets, one can easily find websites that provide basis set in different format.

Fit of a Slater-type orbital by STO-NG



Hartree方法 (general的准备)

- 展开波函数的基组 (数值层面)

$$(ij|kl) = \int dr_1 dr_2 \phi_i^{A*}(r_1) \phi_j^B(r_1) r_{12}^{-1} \phi_k^{C*}(r_2) \phi_l^D(r_2)$$

Product of two Gaussian is Gaussian function

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) \phi_{1s}^{GF}(\beta, \vec{r} - \vec{R}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^{GF}(p, \vec{r} - \vec{R}_P)$$

$$\chi_{1s}^{GF}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}|^2}$$

$$K_{AB} = \left(\frac{2\alpha\beta}{[(\alpha + \beta)\pi]} \right)^{3/4} \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2\right] \quad p = \alpha + \beta \quad \vec{R}_P = (\alpha\vec{R}_A + \beta\vec{R}_B)/(\alpha + \beta)$$

$$(ij|kl) = K_{AB} K_{CD} \int dr_1 dr_2 \phi_{1s}^{GF}(p, \vec{r}_1 - \vec{R}_p) r_{12}^{-1} \phi_{1s}^{GF}(q, \vec{r}_2 - \vec{R}_q)$$

A four center integral becomes two center integral, which is much more efficient



函数的解析性很好!

Hartree方法 (general的准备)

- 展开波函数的基组 (数值层面)

plane wave basis set

In solids, it is more common to use the plane wave basis set because the system is usually periodic.

Plane wave basis set suits to represent periodic Bloch type wavefunction.

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$ is periodic in space with the same periodicity as the supercell, and can be expanded with plane waves.

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

So we have the Bloch type wave function also expanding on the plane waves.

$\vec{G}$ is defined by $m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$, with integer values of m_1, m_2, m_3 .

Hartree方法 (general的准备)

- 展开波函数的基组 (数值层面)

plane wave basis set

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k},\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

The expression means that even for computing one $\vec{k}$ point value, still requires summation over an infinite number of possible values of $\vec{G}$. However, the very large values of $\vec{G}$ means very high energy wave components in the expansion, and they are not important contributions to the overall property. Therefore, in practice one finds a cutoff based on the knowledge that $\vec{k}+\vec{G}$ is related to the kinetic energy of a plane wave.

$$E = \frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2}{2m}$$

So one can define the cutoff value of $\vec{G}$ with a cutoff value of energy for plane wave.

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2$$

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{k}+\vec{G}| < G_{cut}} C_{\vec{k},\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

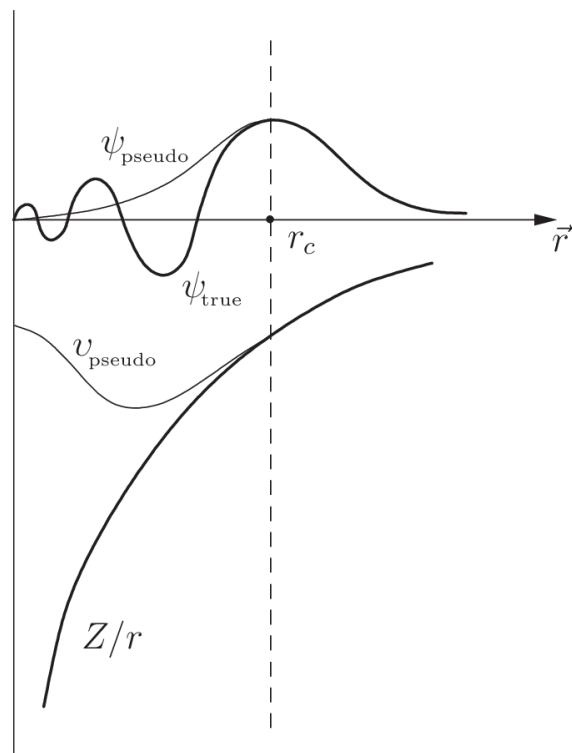
Hartree方法 (general的准备)

- 展开波函数的基组 (数值层面)

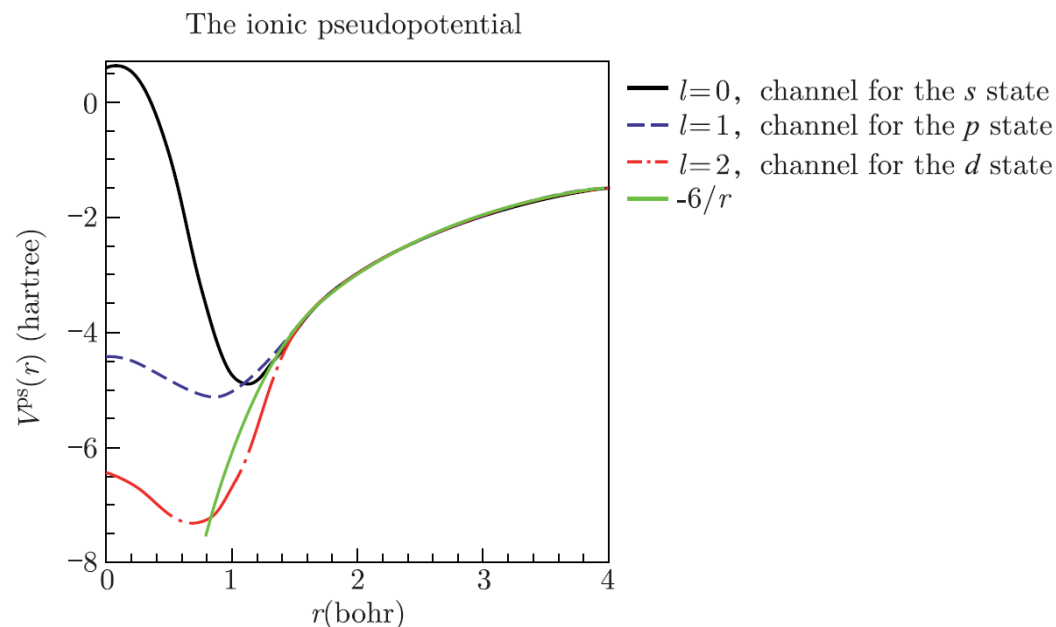
- Every basis set has a certain level of errors, and calculations should general be checked with its basis set convergence.
- Basis incompleteness error may depend on the computational methods used.
- For atomic basis set, there may be schemes to extrapolate a physical quantum to the so-called complete basis set limit.
- For plane wave basis set, the convergence is mostly checked by varying the cutoff.
- Error cancellation may play in to ease the basis incompleteness problem.

Hartree方法 (general的准备)

- 赝势 (数值层面)



For a nucleus, the correct potential is the Z/r given by Coulomb. And the ψ_{true} shows the radial part of a true wavefunction for core electron, which shows clear oscillation around nucleus. The idea of pseudopotential is to replace the true electron-nucleus potential Z/r with a artificial potential such as v_{pseudo} . The new potential would result in the wave function of the core electron ψ_{pseudo} which is much smoother function. The new wave function would not require high energy plane waves to expand, greatly reducing the total number of plane waves in the computation.



Hartree方法 (general的准备)

- 固体中更复杂的基组 (数值层面)

APW method

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}, & r \in \text{Interstitial}, \\ \sum_{l,m} A_{l,m}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) u_l(r^\alpha, \epsilon) Y_{l,m}(\mathbf{r}^\alpha), & r \in \text{MT}. \end{cases}$$

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_l \right\} r u_l(r, \epsilon_l) = 0.$$

LAPW method

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}, & r \in \text{Interstitial}, \\ \sum_{l,m} [A_{l,m}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) u_l(r^\alpha, \epsilon_l) + B_{l,m}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \dot{u}_l(r^\alpha, \epsilon_l)] Y_{l,m}(\mathbf{r}^\alpha), & r \in \text{MT}, \end{cases} \quad (3.22)$$

+local orbitals

$$\phi_{\text{APW}}^{\text{LO}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & r \in \text{Interstitial}, \\ \left[A_{l,m} u_l(r^\alpha, \epsilon_l) + C_{l,m} u_l^{(2)}(r^\alpha, \epsilon_l^{(2)}) \right] Y_{l,m}(\mathbf{r}^\alpha), & r \in \text{MT} \end{cases} \quad (3.26)$$

Hartree方法 (general的准备)

- 插页 (答疑)

$$\tilde{\Phi}_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} [A_{lm}^a(\mathbf{k} + \mathbf{G}) u_l(r^a, E_l) + B_{lm}^a(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \dot{u}_l(r^a, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}^a) & \mathbf{r} \in MT_a \end{cases}$$

$$A_{lm}^a(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^l Y_{lm}^*(T_a^{-1}(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}})) c_l^a(\mathbf{k} + \mathbf{G}) [R_{MT}^a]^2 e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_a}$$

$$B_{lm}^a(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^l Y_{lm}^*(T_a^{-1}(\widehat{\mathbf{k} + \mathbf{G}})) d_l^a(\mathbf{k} + \mathbf{G}) [R_{MT}^a]^2 e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_a}$$

$$\begin{aligned} c_l^a(\mathbf{k} + \mathbf{G}) &= \left(\frac{\partial j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}|r)}{\partial r} \right)_{R_{MT}^a} \dot{u}_l(R_{MT}^a, E_l) - j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{MT}^a) \dot{u}_l'(R_{MT}^a, E_l) \\ &= |\mathbf{k} + \mathbf{G}| j_l'(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{MT}^a) \dot{u}_l(R_{MT}^a, E_l) - j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{MT}^a) \dot{u}_l'(R_{MT}^a, E_l), \\ d_l^a(\mathbf{k} + \mathbf{G}) &= j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{MT}^a) u_l'(R_{MT}^a, E_l) - \left(\frac{\partial j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}|r)}{\partial r} \right)_{R_{MT}^a} u_l(R_{MT}^a, E_l) \\ &= j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{MT}^a) u_l'(R_{MT}^a, E_l) - |\mathbf{k} + \mathbf{G}| r j_l'(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{MT}^a) u_l(R_{MT}^a, E_l). \end{aligned}$$

Intrinsic to the basis!

Hartree方法

说明：不管多体波函数如何复杂，最终任何力学量矩阵元的求解，都会落在乘积态对应的矩阵元上（本征态即使不是乘积态，也是乘积态的线性组合）。

多电子波函数： $|\alpha_1 \cdots \alpha_n\rangle = |\alpha_1\rangle \cdots |\alpha_n\rangle$ 乘积态
 $\hat{H}_e = \hat{H}_0 + \hat{V}$ ket (Dirac)

坐标基下：(Negele & Orland教材1.2 Systems of Identical Particles)

波函数： $(r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)$ bra
 $= \langle r_1 | \alpha_1 \rangle \cdots \langle r_N | \alpha_N \rangle = \psi_{\alpha_1}(r_1) \cdots \psi_{\alpha_N}(r_N)$

单体算符：(Negele & Orland教材1.3 Many-Body Operators)

$$\begin{aligned} (r_1 \cdots r_N | \hat{H}_0 | \alpha_1 \cdots \alpha_N) &= \sum_{i=1}^N (r_1 \cdots r_N | \hat{h}_i | \alpha_1 \cdots \alpha_N) \quad \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_j v(r_i - R_j) \\ &= \sum_{i=1}^N \prod_{k \neq i} \langle r_k | \alpha_k \rangle \langle r_i | \hat{h}_i | \alpha_i \rangle \\ \frac{(r_1 \cdots r_N | \hat{H}_0 | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{(r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} &= \sum_{i=1}^N \frac{\prod_{k \neq i} \langle r_k | \alpha_k \rangle \langle r_i | \hat{h}_i | \alpha_i \rangle}{\prod_{k \neq i} \langle r_k | \alpha_k \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle} = \sum_{i=1}^N \frac{\langle r_i | \hat{h}_i | \alpha_i \rangle}{\langle r_i | \alpha_i \rangle} \end{aligned}$$

另一个电子的index
原子核的index

乘积态下的波函数与力学量

两体算符:

$$\frac{(r_1 \cdots r_N | \hat{V} | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{(r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{\prod_{k \neq i \neq j} \langle r_k | \alpha_k \rangle (r_i r_j | \hat{V} | \alpha_i \alpha_j)}{\prod_{k \neq i \neq j} \langle r_k | \alpha_k \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{(r_i r_j | \hat{V} | \alpha_i \alpha_j)}{\langle r_i | \alpha_i \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle}$$

$$\text{总能: } E = \frac{(\alpha_1 \cdots \alpha_N | \hat{H}_e | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{(\alpha_1 \cdots \alpha_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}$$

在坐标基下展开, 就是: (Negele & Orland教材, 公式1.30)

$$\begin{aligned} E &= \frac{(\alpha_1 \cdots \alpha_N | \hat{H}_e | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{(\alpha_1 \cdots \alpha_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} = \frac{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \hat{H}_e | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} \\ &= \frac{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \hat{H}_0 | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} \\ &\quad + \frac{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \hat{V} | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} \end{aligned}$$

乘积态下的波函数与力学量

$$\begin{aligned}
 E &= \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \hat{h}_i | \alpha_i \rangle}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j (\alpha_i \alpha_j | r_i r_j) (r_i r_j | \hat{V} | \alpha_i \alpha_j)}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle}} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j \int dr_k \int dr_l (\alpha_i \alpha_j | r_i r_j) (r_i r_j | \hat{V} | r_k r_l) (r_k r_l | \alpha_i \alpha_j)}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle} \quad (\text{Negele \& Orland教材, 公式1.59}) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j \int dr_k \int dr_l (\alpha_i \alpha_j | r_i r_j) \delta(r_i - r_k) \delta(r_j - r_l) v(r_i - r_j) (r_k r_l | \alpha_i \alpha_j)}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j (\alpha_i \alpha_j | r_i r_j) v(r_i - r_j) (r_i r_j | \alpha_i \alpha_j)}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle \alpha_j | r_j \rangle v(r_i - r_j) \langle r_i | \alpha_i \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle}
 \end{aligned}$$

Hartree 方法

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i,j} v(r_i - R_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N v(r_i - r_{i'}) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N v(r_i - r_{i'})$$

$$\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} = (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N) = \langle r_1 | \alpha_1 \rangle \cdots \langle r_N | \alpha_N \rangle = \psi_{\alpha_1}(r_1) \cdots \psi_{\alpha_N}(r_N)$$



$\psi_{\alpha_i}(r_i)$ 都归一化。

Ansatz: 拟设, 演算的出发点。

$$\text{变分对象: } E = \left(\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} \left| \hat{H}_e \right| \Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} \right)$$

说明:

1. 在Hartree的框架下 Ψ 没有对称化;
2. $\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N}$ 中 $\alpha_1 \cdots \alpha_N$ 的顺序不重要, 也就是说都是这些态上放电子的态 (全同)。
3. 变分的时候是对基态变分。结合第二点, 我们可以用 $\Psi_{1 \cdots N}$ 表示。

基于此, 我们可以说这个量本身, 是个 $\Psi_{1 \cdots N}$ 的泛函, 而 $\Psi_{1 \cdots N}$ 由 $\psi_1(r_1)$ 到 $\psi_N(r_N)$ 决定。这也就是说这个变分操作, 最终会落到 $\psi_1(r_1)$ 到 $\psi_N(r_N)$ 上。

Hartree 方法

$\psi_1(r_1)$ 到 $\psi_n(r_n)$ 是单粒子轨道，我们对它们的要求是正交归一。在这样一个限制下，对E的变分等价于对：

$$L = (\Psi_{1\dots N} | \hat{H}_e | \Psi_{1\dots N}) - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle i | i \rangle - 1)$$

的变分。其中 ϵ_i 叫拉格朗日乘子，引入它是为了让我们更好地求 $\psi_i(r)$ 。

把 $\Psi_{1\dots n}$ 的具体形式代入：

$$\begin{aligned} L &= (\psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) | \hat{H}_e | \psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N)) - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \\ &= \left(\psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) \left| \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N v(r_i - r_{i'}) \right| \psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) \right) \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h}_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=i'}^N \int dr_i dr_{i'} v(r_i - r_{i'}) |\psi_i(r_i)|^2 |\psi_{i'}(r_{i'})|^2 \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \end{aligned}$$

Hartree 方法

开始做变分，变一个自由度， ψ_j 变作 $\psi_j + \delta\psi_j$ 。与之相应， L 变为 $L + \delta L$ 。 δL 是个数， $\delta\psi_i$ 是个函数。我们看的是 $\delta L / \delta\psi_j$ 。

换句话说，波函数作为坐标，坐标发生一个小的变化，看响应。响应要为零，才说明状态稳定。跟经典力学里面稳定点受力情况为零是一个道理。

$L + \delta L$

$$\begin{aligned}
 &= (\psi_1(r_1), \dots, \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j), \dots, \psi_N(r_N) | \sum_{i=1}^N \hat{h}_i | \psi_1(r_1), \dots, \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j), \dots, \psi_N(r_N)) \\
 &+ (\psi_1(r_1), \dots, \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j), \dots, \psi_N(r_N) | \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^n v(r_i - r_{i'}) | \psi_1(r_1), \dots, \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j), \dots, \psi_N(r_N)) \\
 &- \sum_{i \neq j}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) - \epsilon_j (\langle \psi_j + \delta\psi_j | \psi_j + \delta\psi_j \rangle - 1) \quad \xrightarrow{\text{对 } i \text{ 与 } i' \text{ 两个指标都加和, 每个指标都走遍从 } 1 \text{ 到 } N。} \\
 &= \left[\sum_{i \neq j}^N \langle \psi_i | \hat{h}_i | \psi_i \rangle + \langle \psi_j + \delta\psi_j | \hat{h}_j | \psi_j + \delta\psi_j \rangle \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i' \neq j}^N \int dr_i dr_{i'} v(r_i - r_{i'}) |\psi_i(r_i)|^2 |\psi_{i'}(r_{i'})|^2 \\
 &+ \sum_{i \neq j}^N \int dr_i dr_j v(r_i - r_j) |\psi_i(r_i)|^2 |\psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j)|^2 \quad \xrightarrow{\text{1/2 没了, 原因是在对 } i \neq i' \text{ 的加和过程中, 两者各有一次机会等于 } j。 \text{ 这时对应的就是对不等于 } j \text{ 的那个求和。我们统一写为对 } i \text{ 加和, 要求它不等于 } j。} \\
 &- \sum_{i \neq j}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) - \epsilon_j (\langle \psi_j + \delta\psi_j | \psi_j + \delta\psi_j \rangle - 1) \quad \xrightarrow{\text{对 } i \text{ 加和。}}
 \end{aligned}$$

Hartree 方法

用 $L + \delta L$ 减去 L ，保留到 $\delta\psi_j$ 的一阶：

$$\begin{aligned}\delta L = & \langle \delta\psi_j | \hat{h}_j | \psi_j \rangle + \text{c.c.} \\ & + \sum_{i \neq j}^N \int dr_i dr_j v(r_i - r_j) |\psi_i(r_i)|^2 \delta\psi_j^*(r_j) \psi_j(r_j) + \text{c.c.} \\ & - \epsilon_j \langle \delta\psi_j | \psi_j \rangle - \text{c.c.}\end{aligned}$$

要想让 $\delta L / \delta\psi_j = 0$ ， ψ_j 就得满足：

$$\hat{h}_j \psi_j(r_j) + \sum_{i \neq j}^N \int dr_i v(r_i - r_j) |\psi_i(r_i)|^2 \psi_j(r_j) = \epsilon_j \psi_j(r_j) \quad \longleftrightarrow \quad \text{c.c.}$$

这个就是 **Hartree 方程**。为了让它看起来更好看一些，我们还可以把最后的势能部分分成一个总的背景静态场，和一个自相互作用修正：

$$-\frac{1}{2} \nabla_j^2 \psi_j(r_j) + \sum_i v(r_j - R_i) \psi_j(r_j) + \int dr_i v(r_i - r_j) n(r_i) \psi_j(r_j) + V_j^{\text{SIC}}(r_j) \psi_j(r_j) = \epsilon_j \psi_j(r_j)$$

其中：

$$V_j^{\text{SIC}}(r_j) = - \int dr_i v(r_i - r_j) |\psi_j(r_i)|^2$$

它的作用，是把电子和其自身相互作用修正掉。这个是量子多体理论里的一个基本要求。

 但实际上，很多现行方法也无法满足这一点。

Hartree 方法

最后说一下总能。由于 $(\Psi_{1\dots N}|\hat{H}_e|\Psi_{1\dots N})$ 等于:

$$\left(\psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) \left| \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N v(r_i - r_{i'}) \right| \psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) \right)$$

而 ϵ_j 满足的方程式为:

$$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i(r_i) + \sum_k v(r_i - R_k) \psi_i(r_i) + \sum_{i' \neq i}^N \int dr_{i'} v(r_i - r_{i'}) |\psi_{i'}(r_{i'})|^2 \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i)$$

因此, ϵ_i 加和的时候, 会存在一个电子间相互作用势的重复计算。基于这个原因, 如果我们严格按照第一式来求Hartree近似下的总能的话, 我们会得到:

$$E_e = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \iint \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$



自洽的Loop!

Hartree 方法

Hartree 方法的一个核心的价值是它是一种自洽场的方法 (Lindsay)。之前在量子单体问题中, 这个处理是不需要的。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \leftarrow$$

$$V^H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

$$V_i^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) = - \int \frac{|\varphi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

$$\hat{h}_i = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + V_i^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) \right]$$

$$\hat{h}_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \iint \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$



多体, 你就得
Care 别人!

内容提要

81

- 第一性原理电子结构方法的整体介绍;
- 波函数变分
- Hartree方法
- Hartree-Fock方法
- Post-Hartree-Fock

交换对称性、Hartree-Fock方法

The wavefunctions from this theory did not satisfy the **Pauli exclusion principle** for which Slater showed that determinantal functions are required.

J. C. Slater and H. C. Verma, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929)

V. Fock published the "equations with exchange" now known as Hartree–Fock equations.

Many-body wave function (Permanent积和式或Determinant行列式) :

$$\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} = (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N) = \frac{1}{\sqrt{N! \prod n_\alpha!}} \text{Per}(\psi_{\alpha_1}(r_1) \cdots \psi_{\alpha_N}(r_N))$$

对费米子体系:

$$\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} = (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Per}(\psi_{\alpha_1}(r_1) \cdots \psi_{\alpha_N}(r_N))$$

变分对象: $E = \langle \Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} | \hat{H}_e | \Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} \rangle$

Hartree的背后是剑桥与卢瑟福, Slater的背后是哥本哈根, Fock的背后是哥廷根。

V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930)

交换对称性、Hartree-Fock方法

变分对象: $E = \langle \Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} | \hat{H}_e | \Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} \rangle$

说明:

1. 波函数 Ψ 对称化;
2. 上面的 $\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N}$ 中 $\alpha_1 \cdots \alpha_N$ 的顺序不重要。
3. 变分的时候是对基态变分。结合第二点, 我们可以用 $\Psi_{1 \cdots N}$ 表示。

同时, 最重要的差别:

我们说 E 这个量本身, 是 $\Psi_{1 \cdots N}$ 的泛函, 而 $\Psi_{1 \cdots N}$ 由 ψ_i 的函数形式决定。与Hartree方法不同的地方是, 由于粒子交换, ψ_i 这个函数的输入, 不再一定是 r_i , 可以是任意一个 r_j 。因此, 我们在变分的时候, 变换的仍然是 ψ_i 的形式, 它变为 $\psi_i + \delta\psi_i$ 。只是, 在转换到坐标基下进行操作的时候, 会出现 $\psi_i(r_j) + \delta\psi_i(r_j)$ 。

V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930)

交换对称性、Hartree-Fock方法

坐标基下的波函数:

$$\Psi_{1\dots N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_i) & \cdots & \psi_1(r_j) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_i) & \cdots & \psi_2(r_j) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \cdots & \psi_i(r_i) & \cdots & \psi_i(r_j) & \cdots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) & \cdots & \psi_j(r_i) & \cdots & \psi_j(r_j) & \cdots & \psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_i) & \cdots & \psi_N(r_j) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

对于变分而言, 我做的事情是把 ψ_j 变为 $\psi_j + \delta\psi_j$ 。相应的, 多体波函数变为:

$$\begin{aligned} & \Psi_{1\dots N} + \delta\Psi_{1\dots N} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_i) & \cdots & \psi_1(r_j) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_i) & \cdots & \psi_2(r_j) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \cdots & \psi_i(r_i) & \cdots & \psi_i(r_j) & \cdots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) + \delta\psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) + \delta\psi_j(r_2) & \cdots & \psi_j(r_i) + \delta\psi_j(r_i) & \cdots & \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j) & \cdots & \psi_j(r_N) + \delta\psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_i) & \cdots & \psi_N(r_j) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

交换对称性、Hartree-Fock方法

和Hartree方法类似，我们对单粒子波函数的要求也是正交归一。在这样一个限制下，对E的变分等价于对：

$$L = \langle \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} | \hat{H}_e | \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} \rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle i | i \rangle - 1)$$

这里也有一系列的拉格朗日因子，它们的引入也是为了求解单粒子波函数方便。

下面我们要看的，就是波函数 ψ_j 作为坐标，发生一个小的变化后，拉格朗日量的响应。

$$\Psi_{1\dots N} + \delta\Psi_{1\dots N}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_i) & \cdots & \psi_1(r_j) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_i) & \cdots & \psi_2(r_j) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \cdots & \psi_i(r_i) & \cdots & \psi_i(r_j) & \cdots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) + \delta\psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) + \delta\psi_j(r_2) & \cdots & \psi_j(r_i) + \delta\psi_j(r_i) & \cdots & \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j) & \cdots & \psi_j(r_N) + \delta\psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_i) & \cdots & \psi_N(r_j) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

对单体算符而言，一个行列式有 $N!$ 项，每项是一个乘积式，有 $\delta\psi_j$ 的贡献。对于每个 $\delta\psi_j$ ，不管它的输入是什么，单体算符的期待值一样。因此，在扰动 $\delta\psi_j$ 后，单体算符对拉格朗日量的贡献如下：

交换对称性、Hartree-Fock方法

$$\langle \delta\psi_j | \hat{h}_j | \psi_j \rangle + \text{c.c.}$$

和Hartree方法对比，拉格朗日因子部分对拉格朗日量变化的贡献是：

$$-\epsilon_j \langle \delta\psi_j | \psi_j \rangle - \text{c.c.}$$

变化只出现在两体算符部分。要了解这部分的变化，我们还是要看多体波函数：

$$\Psi_{1\dots N} + \delta\Psi_{1\dots N}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_i) & \dots & \psi_1(r_j) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_i) & \dots & \psi_2(r_j) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \dots & \boxed{\psi_i(r_i)} & \dots & \boxed{\psi_i(r_j)} & \dots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) + \delta\psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) + \delta\psi_j(r_2) & \dots & \boxed{\psi_i(r_i) + \delta\psi_i(r_i)} & \dots & \boxed{\psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j)} & \dots & \psi_j(r_N) + \delta\psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \dots & \psi_N(r_i) & \dots & \psi_N(r_j) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

其中，相互作用的两个电子都处在不是j的态时候，它们产生的L与L + δL 是完全一样的， δL 为零。只有当一个处在j、一个处在另一个态（记为i）时，才对 δL 有贡献。

交换对称性、Hartree-Fock方法

说白了，我们看的就是下面这个量对 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ 的积分：

$$\frac{1}{2} \left[\psi_i^*(\mathbf{r}_i) (\psi_j^*(\mathbf{r}_j) + \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j)) - (\psi_j^*(\mathbf{r}_i) + \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_i)) \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \right] v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \left[\psi_i(\mathbf{r}_i) (\psi_j(\mathbf{r}_j) + \delta\psi_j(\mathbf{r}_j)) - (\psi_j(\mathbf{r}_i) + \delta\psi_j(\mathbf{r}_i)) \psi_i(\mathbf{r}_j) \right]$$

减去：

$$\frac{1}{2} [\psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_j^*(\mathbf{r}_j) - \psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_i^*(\mathbf{r}_j)] v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) [\psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) - \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j)]$$

对 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ 的积分。保留到一阶，具体写下来，就是：

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_i^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j) + \text{c.c.} \\ & - \frac{1}{2} \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j) - \frac{1}{2} \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_i^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) - \text{c.c.} \end{aligned}$$

其中第一行对 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ 积分的时候，可以合在一起，写成：

$$\int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) + \text{c.c.}$$

第二行对 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ 积分的时候，可以合在一起，写成：

$$- \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j) - \text{c.c.}$$

交换对称性、Hartree-Fock方法

合在一起，单体项是：

$$\langle \delta\psi_j | \hat{h}_j | \psi_j \rangle + \text{c.c.}$$

两体项是：

$$\int dr_i \int dr_j \psi_i^*(r_i) \delta\psi_j^*(r_j) v(r_i - r_j) \psi_i(r_i) \psi_j(r_j) - \int dr_i \int dr_j \psi_i^*(r_i) \delta\psi_j^*(r_j) v(r_i - r_j) \psi_j(r_i) \psi_i(r_j) + \text{c.c.}$$

拉格朗日因子项是：

$$-\epsilon_j \langle \delta\psi_j | \psi_j \rangle - \text{c.c.}$$

三者合在一起，如果我们要求总的拉格朗日量对 $\delta\psi_j^*(r_j)$ 变分为零， ψ_j 这个函数要满足的式子就是：

$$\hat{h}_j \psi_j(r_j) + \sum_{i \neq j} \int dr_i \psi_i^*(r_i) \psi_i(r_i) v(r_i - r_j) \psi_j(r_j) - \sum_{i \neq j} \int dr_i \psi_i^*(r_i) \psi_j(r_i) v(r_i - r_j) \psi_i(r_j) = \epsilon_j \psi_j(r_j)$$

这也可以写成：

$$-\frac{1}{2} \nabla_j^2 \psi_j(r_j) + \sum_i v(r_j - R_i) \psi_j(r_j) + \int dr_i n(r_i) v(r_i - r_j) \psi_j(r_j) - \sum_i \int dr_i \psi_i^*(r_i) \psi_j(r_i) v(r_i - r_j) \psi_i(r_j) = \epsilon_j \psi_j(r_j)$$

交换对称性、Hartree-Fock方法

其中，第三项是胶体势（Hartree项），第四项是非局域的交换项（Fock项）。它们之间 $i = j$ 的部分相互抵消。

关于总能，它有两种表述方式，第一种表述方式，就是我们老老实实地去算： $\langle \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} | \hat{H}_e | \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} \rangle$ 结果就是：

$$E = \sum_i \langle \psi_i | \hat{h}_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int dr_i \int dr_{i'} n(r_i) n(r_{i'}) v(r_i - r_{i'}) - \frac{1}{2} \int dr_i \int dr_j \psi_i^*(r_i) \psi_j^*(r_j) v(r_i - r_j) \psi_j(r_i) \psi_i(r_j)$$

第二个方式，和Hartree方法一样，利用拉格朗日因子加和，再减去多算的1/2项，结果就是：

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int dr_i \int dr_{i'} n(r_i) n(r_{i'}) v(r_i - r_{i'}) + \frac{1}{2} \int dr_i \int dr_j \psi_i^*(r_i) \psi_j^*(r_j) v(r_i - r_j) \psi_j(r_i) \psi_i(r_j)$$

这些东西出来以后，我们下一步要做得就是自洽。和Hartree对比，就是多了交换项。这个交换项的特征是非局域的。

交换对称性、Hartree-Fock方法

这套东西，如果我们用一个更漂亮的语言表述出来，我们可以在讨论很多性质的时候更容易。比如我们可以用下面三个算符表述出单体波函数态要满足的方程：

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i)$$

其中： $\hat{h}\psi_j(r_j) = -\frac{1}{2}\nabla_j^2\psi_j(r_j) + \sum_k v(r_j - R_k)\psi_j(r_j)$

$$\hat{J}_i\psi_j(r_j) = \int dr_i \psi_i^*(r_i)\psi_i(r_i)v(r_j - r_i)\psi_j(r_j) \quad \hat{K}_i\psi_j(r_j) = \int dr_i \psi_i^*(r_i)\psi_j(r_i)v(r_i - r_j)\psi_i(r_j)$$

单体波函数方程就是： $\hat{f}\psi_j(r_j) = \epsilon_j\psi_j(r_j)$ 这个 $\hat{f}$ 在文献中就直接称为Fock Operator。

而总能，也可以写成更漂亮的方式：

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | v | \psi_i \psi_j \rangle$$

这里用的是行列式，这个是关键。拉格朗日乘子，用类似的方式表达，就是：

$$\epsilon_i = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | v | \psi_i \psi_j \rangle \quad \longrightarrow \quad \text{Total Energy!}$$

Koopmans Theorem

最早, Koopmans Theorem在1934年提出的时候, 就说了这样一个事情: 在frozen orbital approximation的框架下, Hartree-Fock Approximation里面那个拉格朗日因子对应的最高被占据态能量和最低未被占据态能量, 也就是HOMO、LUMO, 是有物理意义的。它们的物理意义, 是它们分别对应电子的电离势和亲和能。

T. Koopmans, *Physica* **1**, 104–113 (1934)

后来, 因为DFT里面也有单粒子轨道, 也有总能, 因此也有一个扩展的Koopmans theorem。同时, 你只要是电子结构理论, 只要有单粒子轨道。人们都会那这个问题说事儿。

为理解这个关系, 我们把HOMO记为a, LUMO记为r。对HOMO, 有:

$$\epsilon_a = \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_a \rangle + \sum_{j=1}^N \langle \psi_a \psi_j | v | \psi_a \psi_j \rangle$$

它对应什么? 我们看两个多电子系统的总能, 先看N电子系统, HOMO被占据:

$$E_N = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | v | \psi_i \psi_j \rangle$$

再看N-1电子系统, HOMO的电子被拿走:

$$E_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \langle \psi_i \psi_j | v | \psi_i \psi_j \rangle$$

Koopmans Theorem

两者求差：

$$\begin{aligned} E_N - E_{N-1} &= \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \langle \psi_a \psi_j | v | \psi_a \psi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i \psi_a | v | \psi_i \psi_a \rangle \\ &= \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_a \rangle + \sum_{j=1}^N \langle \psi_a \psi_j | v | \psi_a \psi_j \rangle = \epsilon_a \end{aligned}$$

对LUMO，道理完全一样：

$$E_{N+1} - E_N = \epsilon_r$$

前提：Frozen-Orbital Approximation。这个前提问题很大。To cure this problem，也是后来整个GW近似community存在的价值。对应的一个很Fancy的实验，是ARPES。

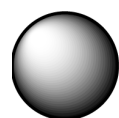
93

- 第一性原理电子结构方法的整体介绍;
- 波函数变分
- Hartree方法
- Hartree-Fock方法
- Post-Hartree-Fock

Post-Hartree-Fock Methods

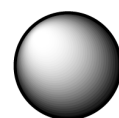
Hartree-Fock对两个体系是严格的：1. 单电子体系；2. 无相互作用的多电子体系。

Infinite basis set results



H

One electron
 $E_{\text{HF}} = -0.500\ 00\ \text{a.u.}$
 $E_{\text{exact}} = -0.500\ 00\ \text{a.u.}$



He

Two electrons
 $E_{\text{HF}} = -2.861\ 68\ \text{a.u.}$
 $E_{\text{exact}} = -2.903\ 72\ \text{a.u.}$
 Error $\sim 26\ \text{kcal mol}^{-1}$!

问题在哪里？ 答案： 组态相互作用（关联）。

$$\Psi_{1\dots N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_i) & \cdots & \psi_1(r_j) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_i) & \cdots & \psi_2(r_j) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \cdots & \psi_i(r_i) & \cdots & \psi_i(r_j) & \cdots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) & \cdots & \psi_j(r_i) & \cdots & \psi_j(r_j) & \cdots & \psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_i) & \cdots & \psi_N(r_j) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

Post-Hartree-Fock Methods

处理方法，三种：

1. 组态相互作用 (CI) 类，基本思想是通过Slater行列式的线性组合考虑关联效应

其中，最传统的CI方法就是先解HF方程，产生一系列单粒子轨道。然后通过Slater行列式考虑不同的占据情况，线性叠加。叠加完了每个行列式前面有个展开系数，通过解久期方程，确定这些系数，进而确定多粒子态与相关所有物理量。

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0 \longrightarrow \Psi = a_0 \Psi_{\text{HF}} + \sum_i \sum_r^{\text{occ. vir.}} a_i^r \Psi_i^r + \sum_{i < j} \sum_{r < s}^{\text{occ. vir.}} a_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} + \dots$$

这里的一个数值问题就是**基组的完备性**，也就是HF单粒子态，在描述包含了更高阶电子相互作用的时候，是否构成完备基？

如果你在展开的时候，没有考虑描述太多电子激发的组态，而只是single、double excitations，这个问题不严重。这也就是人们常说的CISD。这个时候人们一般用HF做SCF产生的轨道就可以。

如果你在展开的时候，如果考虑了包含很多电子激发的组态，那么HF的轨道就需要被**update**，再做上式的展开。这个update，你也不能考虑太多激发态，只能考虑低能激发轨道。这个就是人们常说的**multiconfiguration self-consistent field (MCSCF)**，比如：**CASSCF** (Complete active space SCF)、**RASSCF** (Restricted active space SCF)。

Post-Hartree-Fock Methods

在做完MCSCF优化轨道后，再做CI，也就是人们常说的Multireference CI (MRCI)，一般会被当作golden reference。但此方法能做的体系都很小，最多几十个电子。面对实际系统几乎不可能。

2. 微扰型方法，Moller-Plesset (MP) Perturbation Theory

这个就和后面均仁老师要讲的用费曼图展开，做能量加和加到特定阶，是完全一样了。加和到一阶，是HF；加和到二阶，是MP2；三阶，是MP3；四阶，是MP4。经验上MP2往往很好。

如果在这个过程中优化了轨道，就是CASPT2、RASPT2。

3. 耦合簇 (Coupled Cluster) 方法

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle$$

这个方法里面最关键的一个东西是叫cluster operator，也就是 $\hat{T}$ 。它本身是包含所有激发的，但我现在只让它包含single、double excitation (CCSD)，但是由于指数展开，disconnected clusters所对应的高级费曼图是可以被包含进去的。这个和RPA有像的地方，我只包含特定形式的费曼图，但我包含到无穷阶。这样也能达到好的数值效果。

- 这里对这些量化方法的介绍只是皮毛。每个方法的内部，都是很有技术含量的。

作业-1

编写求解 HeH^+ 两原子体系的Restricted Closed-shell Hartree-Fock 方程的SCF程序，两个原子的距离设为精确值 $R=1.4632$ a.u.。该体系有两个电子，采用STO-3G minimal basis set（每个原子各一个基函数），具体形式可从<https://www.basissetexchange.org/>下载。

- 要求：
- 1) 按algebra, algorithm, program的方式，分三步完成；
 - 2) 以小组形式完成，每组1-3个人（可以一个人为一组）；
 - 3) 语言不限，推荐使用python，对主要变量、数组及定义的函数有说明，程序流程有说明；
 - 4) 输出迭代过程中每步的电子总能；
 - 5) 输出最后收敛的总能（电子总能+核核库仑排斥能），重叠积分矩阵S，动能矩阵T，
电子与核吸引能矩阵 V_{ne} ，双电子积分矩阵 V_{ee} ；
 - 6) 输出轨道能量；
 - 7) 画出电子数密度在实空间的分布。

参考：A. Szabo 和 N.S. Ostlund 写的*Modern Quantum Chemistry*的第三章 (HF主要公式以及程序步骤) 和附录A（高斯函数积分）。