

南开大学

本科生毕业论文（设计）

中文题目：_____超导 Cu-O 模型的基态计算及性质_____

外文题目： Calculation for superconductor Cu-O model

学号： ____1510767_____

姓名： ____张栩_____

年级： ____2015 级_____

专业： ____物理学_____

系别： ____（空）_____

学院： ____物理科学学院_____

指导教师： __胡江平, 金亮_____

完成日期： __2019 年 4 月_____

关于南开大学本科毕业论文（设计）的声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在指导教师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或没有公开发表的作品内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

年 月 日

本人声明：该学位论文是本人指导学生完成的研究成果，已经审阅过论文的全部内容，并能够保证题目、关键词、摘要部分中英文内容的一致性和准确性。

学位论文指导教师签名：

年 月 日

摘 要

本文介绍了一种第一性原理加密度矩阵重整化群 (DMRG) 计算真实材料、得到描述材料的二次量子化模型的方法, 并通过自己开发的量子化学第一性原理代码, 计算了一维氢原子链系统、Cu-O 原子单元构成一维链系统的二次量子化系数。通过分析量子化学第一性原理计算得到的结果, 我们得到了一个类似 Hubbard 模型描述一维 Cu-O 链系统的近似模型, 其模型参数完全由第一性原理计算、分析得到。以计算得到的参数用 DMRG 的方法数值求解该模型, 可以得到未掺杂体系呈现反铁磁基态、掺入的空穴主要占据 O 原子 p 轨道等一系列和实验符合得很好的结果。此外, 我们还得到了 Cu 原子和 O 原子轨道上电子的平均自旋、系统总能量随掺杂的变化曲线, 计算了不同位置上空穴占据的关联并由此导出了掺杂极值点附近的局域波函数随掺杂的变化, 以及得到了体系能量随掺杂大致呈三次方的变化关系。通过对我们第一性原理计算系数得到二次量子化模型哈密顿量方法的理解, 可以方便地用我们开发的软件包得到其它简单系统的模型哈密顿量及其系数。通过我们对铜基中计算结果的讨论, 可以为铜基超导乃至其它高温超导的微观配对机理提供一些提示。

关键词: 量子化学; 第一性原理; 密度矩阵重整化群; 铜基超导模型

Abstract

In this article, we introduced a method using quantum chemistry density matrix renormalization group to calculate real materials. According to this method, we can get models in second quantization form. Besides, we also wrote a code to compute second quantization coefficients. By using this code, we calculated Cu-O system and hydrogen chain system in one dimension. And we got a model looks like Hubbard model to describe Cu-O system. Using DMRG method to solve this model numerically, we can get results that it is an antiferromagnet material without doping and those holes would occupy p orbits of oxygen. Those results fit well with experiments before. We also got average spin on each atom and the relation between system energy and doping. Correlation was computed between different atoms, and we got the local wave function at maximum points of doping. We found the system energy almost changes with doping in third-order relation. Based on our method and code, it is easy to derive models in second quantization form for any other materials. And our calculation in cuprate can give some tips for understanding pairing mechanism in cuprate or other high-temperature superconductor materials.

Keywords: quantum chemistry; first principles; density matrix renormalization group; model for cuprate superconductors

目 录

第一章 绪论.....	3
第二章 量子多体问题的二次量子化表述.....	4
2.1 全同粒子单粒子态直乘积表示及粒子数表象下的波函数表示... 4	
2.2 费米子单粒子直乘积表示下的哈密顿量向粒子数表象的变换... 7	
2.3 粒子数表象向单粒子直乘积表示波函数的变换与逆变换方法... 8	
2.4 粒子数密度分布的计算.....	10
第三章 量子化学方法计算二次量子化系数.....	12
3.1 量子化学方法计算量子多体基态问题的理论依据.....	12
3.2 Gauss 基组计算二次量子化系数的优越性.....	13
3.3 Gauss 基组计算系数的具体实现.....	16
第四章 DMRG 方法计算系统基态.....	20
4.1 SVD 分解.....	20
4.2 MPS 和 MPO 的构建及其正则化和图表示.....	22
4.3 利用 MPS 和 MPO 表示求平均值和基态.....	25
第五章 一维氢原子链的计算.....	28

第六章 Cu-O-Cu 模型的计算.....	31
6.1 有效核近似.....	31
6.2 Cu-O-Cu 系统的计算.....	32
6.3 交换关联作用与非交换关联作用的讨论及模型哈密顿量的导出	37
第七章 一维 Cu-O 链模型的计算.....	42
参考文献.....	48
致谢.....	49

第一章 绪论

多体问题向来都是物理学中的复杂问题。固体材料当中由于涉及量子多体问题，使得通过求解量子多体问题验证、预言固体材料的性质成为困难。而这一困难的解决将为人们理解基本相互作用如何演生出复杂宏观现象提供新的理解。本文将通过给出一套较为精确的数值方法^{①②}，结合具体材料模型的计算，为理解固体理论中的诸多模型、以及处理量子多体问题提供一种可能的思路。这不是多体理论的终结，只是解决多体问题的开始。

本文的第二章给出了物理中精确求解量子多体问题的理论框架，利用这一框架可以解析地解决一部分简单模型描述的多体问题，同时它也是固体理论中各种模型建立的基础。

在求解一般固体问题时，能带论是一个很好的近似理论，可以用它来解释导体、半导体、绝缘体中的很多问题。但是能带理论忽视了电子之间的作用，这使得它在解释一些新奇而重要的强电子关联现象时力不从心。比如从某能级中掺入或取出一个电子，由于电子之间相互作用的改变将影响该能级的相对位置，从而可能明显影响能带的分布形状，能带理论在这方面问题上尚有不足。

事实上精确处理电子-电子相互作用是一件困难的事情，其中的困难主要在量子化学方法计算二次量子化系数的双电子积分问题以及将二次量子化形式的哈密顿量对角化的问题上，这些困难分别将在第三章和第四章给出数值的解决方法。

至此，借助第二章引入的二次量子化的框架，通过第三、四章给出的数值方法，我们拥有了一套可以比能带理论更精确地解决固体问题的方法，这将在第五章和第六章结合例子给出比较具体的介绍，而第七章中借用第六章的结果将对一维 Cu-O 模型掺杂空穴产生超导的现象进行讨论。

^① The density matrix renormalization group in quantum chemistry

^② Ab initio quantum chemistry using the density matrix renormalization group

第二章 量子多体问题的二次量子化表述

2.1 全同粒子单粒子态直乘积表示及粒子数表象下的波函数表示

在一般情况下,非全同粒子的多体波函数总可以写成单粒子波函数直乘积的形式,这相当于将多体波函数的希尔伯特空间选为单粒子波函数希尔伯特空间的直乘空间,如:

$$\varphi_{\alpha\beta\gamma}(q_1, q_2, q_3) = \varphi_{\alpha}(q_1)\varphi_{\beta}(q_2)\varphi_{\gamma}(q_3) \quad (2.1)$$

其中 $\varphi_{\alpha}(q_1)$ 表示 q_1 粒子占据 α 态的单体波函数,而 $\varphi_{\alpha\beta\gamma}(q_1, q_2, q_3)$ 表示 q_1, q_2, q_3 分别占据 α, β, γ 态的多体波函数。

然而对于全同粒子,量子力学全同粒子假设的要求多体波函数需要有交换 q_1, q_2, q_3 中的任意两个不改变多体波函数或最多改变一个负号的性质。为了满足这一要求,当 α, β, γ 不同时,我们将多体波函数重新构造为:

$$\begin{aligned} & \varphi_{\alpha\beta\gamma}(q_1, q_2, q_3) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_{\alpha}(q_1)\varphi_{\beta}(q_2)\varphi_{\gamma}(q_3) + \varphi_{\alpha}(q_2)\varphi_{\beta}(q_3)\varphi_{\gamma}(q_1) + \varphi_{\alpha}(q_3)\varphi_{\beta}(q_1)\varphi_{\gamma}(q_2) \\ & \quad + \varphi_{\alpha}(q_3)\varphi_{\beta}(q_2)\varphi_{\gamma}(q_1) + \varphi_{\alpha}(q_2)\varphi_{\beta}(q_1)\varphi_{\gamma}(q_3) + \varphi_{\alpha}(q_1)\varphi_{\beta}(q_3)\varphi_{\gamma}(q_2)) \end{aligned}$$

或:

$$\begin{aligned} & \varphi_{\alpha\beta\gamma}(q_1, q_2, q_3) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_{\alpha}(q_1)\varphi_{\beta}(q_2)\varphi_{\gamma}(q_3) + \varphi_{\alpha}(q_2)\varphi_{\beta}(q_3)\varphi_{\gamma}(q_1) + \varphi_{\alpha}(q_3)\varphi_{\beta}(q_1)\varphi_{\gamma}(q_2) \\ & \quad - \varphi_{\alpha}(q_3)\varphi_{\beta}(q_2)\varphi_{\gamma}(q_1) - \varphi_{\alpha}(q_2)\varphi_{\beta}(q_1)\varphi_{\gamma}(q_3) - \varphi_{\alpha}(q_1)\varphi_{\beta}(q_3)\varphi_{\gamma}(q_2)) \end{aligned}$$

来满足玻色子的交换对称或费米子的交换反对称的关系,其中 $\varphi_{\alpha\beta\gamma}(q_1, q_2, q_3)$ 表示有三个粒子 q_1, q_2, q_3 占据三个态 α, β, γ 而不限制哪个粒子占据哪个态的波函数。

更一般地,当不具体要求 α, β, γ 时,可以验证三全同玻色子的多体波函数满足如下形式:

$$\varphi_{\alpha\beta\gamma}(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{\frac{3!}{\prod_i n_i!}}} \sum_P P(\varphi_{\alpha}(q_1)\varphi_{\beta}(q_2)\varphi_{\gamma}(q_3))$$

其中 $P()$ 表示对括号中粒子 q_1, q_2, q_3 中占据不同状态的粒子进行任意次交换得到不同波函数的操作（交换占据相同状态的粒子得到的波函数与交换之前完全相同）， n_i 表示占据在 i 单粒子态的粒子共有 n_i 个。由于这样的操作一共将有 $\frac{3!}{\prod_i n_i!}$ 种，所以在前面应有一个 $\frac{1}{\sqrt{\frac{3!}{\prod_i n_i!}}}$ 做归一化系数。

同样可以验证三全同费米子的多体波函数满足如下形式：

$$\begin{aligned}\varphi_{\alpha\beta\gamma}(q_1, q_2, q_3) &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_P \delta_P P(\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2)\varphi_\gamma(q_3)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(q_1) & \varphi_\alpha(q_2) & \varphi_\alpha(q_3) \\ \varphi_\beta(q_1) & \varphi_\beta(q_2) & \varphi_\beta(q_3) \\ \varphi_\gamma(q_1) & \varphi_\gamma(q_2) & \varphi_\gamma(q_3) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

其中 $P()$ 表示对括号中粒子 q_1, q_2, q_3 占据的状态进行任意次交换得到不同波函数的操作， δ_P 表示若交换次数为奇数或偶数时该项前面为负号或正号。可以验证这种关系可以写成行列式的形式。

由此也不难推广得到任意多全同粒子多体波函数的单粒子态直乘积表示：

$$\begin{aligned}\varphi_{n_\alpha n_\beta \dots n_M}(q_1, q_2, \dots, q_N) \\ = \frac{1}{\sqrt{\frac{N!}{\prod_i n_i!}}} \sum_P P(\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\alpha(q_2) \dots \varphi_\beta(q_l)\varphi_\beta(q_{l+1}) \dots \varphi_M(q_N))\end{aligned}\quad (2.2)$$

上式即为 M 个单粒子态的 N 个全同玻色子的波函数表示。

$$\varphi_{\alpha\beta\gamma\dots}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P P(\varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2) \dots)\quad (2.3)$$

上式即为 N 个全同费米子的波函数表示。

以单粒子空间为三维为例，在粒子数表象下，全同玻色子和全同费米子波函数的表示如下：

$$\begin{aligned}|n_\alpha n_\beta n_\gamma\rangle &= \prod_{i=\alpha,\beta,\gamma} \left(\frac{1}{\sqrt{n_i!}} (a_i^\dagger)^{n_i} \right) |0\rangle \\ |\alpha\gamma\rangle &= a_\alpha^\dagger a_\gamma^\dagger |0\rangle\end{aligned}$$

其中 α, β, γ 表示三个单粒子态， n_α 表示 α 态上的玻色子个数， a_α^\dagger 表示在 α 态上产生一个粒子的产生算符，例子中费米子的个数可以显式地看出为 2 个，分别占据 α 态

和 γ 态。玻色子和费米子的产生湮灭算符分别满足对易与反对易关系：

$$\begin{cases} [a_\alpha, a_\beta^\dagger] = a_\alpha a_\beta^\dagger - a_\beta^\dagger a_\alpha = \delta_{\alpha\beta} \\ [a_\alpha, a_\beta] = a_\alpha a_\beta - a_\beta a_\alpha = 0 \\ [a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger] = a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger - a_\beta^\dagger a_\alpha^\dagger = 0 \end{cases} \quad (2.4)$$

$$\begin{cases} \{a_\alpha, a_\beta^\dagger\} = a_\alpha a_\beta^\dagger + a_\beta^\dagger a_\alpha = \delta_{\alpha\beta} \\ \{a_\alpha, a_\beta\} = a_\alpha a_\beta + a_\beta a_\alpha = 0 \\ \{a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger\} = a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger + a_\beta^\dagger a_\alpha^\dagger = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

对于玻色子要注意对每个单粒子态前都要乘一个归一化系数 $\frac{1}{\sqrt{n_i!}}$ 。而对费米子则要注意产生算符之间反对易关系要求的产生算符的顺序，例如：

$$|\alpha\gamma\rangle = a_\alpha^\dagger a_\gamma^\dagger |0\rangle = -a_\gamma^\dagger a_\alpha^\dagger |0\rangle = -|\gamma\alpha\rangle$$

同样不难将单粒子空间为三维推广到 M 维的表示：

$$|n_\alpha n_\beta \dots n_M\rangle = \prod_i \left(\frac{1}{\sqrt{n_i!}} (a_i^\dagger)^{n_i} \right) |0\rangle \quad (2.6)$$

$$|\alpha\beta\gamma \dots\rangle = a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_\gamma^\dagger \dots |0\rangle \quad (2.7)$$

至此，我们已经了解了全同粒子波函数的两种表示形式：单粒子态直乘积表示及粒子数表象下的表示。由于固体中考虑的多为作为费米子的电子，下面将以费米子为例，介绍费米子单粒子直乘积表示下的哈密顿量向粒子数表象的变换，即全同费米子的二次量子化。对全同玻色子可做类似的讨论^①。

^① 本文不涉及玻色子问题，因此不做讨论

2.2 费米子单粒子直乘积表示下的哈密顿量向粒子数表象的变换

在量子多体问题中，我们遇到的哈密顿量中的项可以分为以下两类：单粒子动能及势能项，两粒子之间的相互作用项。它们在单粒子直乘积表示下分别写为：

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i)$$

$$\hat{G} = \sum_{i < j} \hat{g}(i, j)$$

其中 $\hat{f}(i)$, $\hat{g}(i, j)$ 分别表示单个粒子*i*的算符（动能项及势能项）和两粒子*i, j*间相互作用项的算符。

如果单粒子直乘积表示下的哈密顿量可以写成以下形式：

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{G}$$

我们在不作证明的情况下给出它在粒子数表象下的形式：

$$\hat{H}' = \hat{F}' + \hat{G}' \quad (2.8)$$

$$\hat{F}' = \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta} \quad (2.9)$$

$$\hat{G}' = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} g_{\alpha\beta, \beta'\alpha'} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} a_{\beta'} a_{\alpha'} \quad (2.10)$$

其中：

$$f_{\alpha\beta} = (\varphi_{\alpha}, \hat{f} \varphi_{\beta}) \quad (2.11)$$

$$g_{\alpha\beta, \beta'\alpha'} = (\varphi_{\alpha} \varphi_{\beta}, \hat{g} \varphi_{\beta'} \varphi_{\alpha'}) \quad (2.12)$$

产生湮灭算符满足费米子反对易关系。这里 \hat{f} 表示作用在任意单个粒子的单粒子算符， \hat{g} 表示任意两个粒子的双粒子算符， $f_{\alpha\beta}$ 表示 \hat{f} 算符对 α, β 态求矩阵元， $g_{\alpha\beta, \beta'\alpha'}$ 表示 \hat{g} 算符对 $\alpha\beta, \beta'\alpha'$ 态求矩阵元。到目前为止，这里的 β', α' 态与 α, β 态都遍历所有的单粒子态，并没有任何联系，只是在积分求矩阵元的时候约定单粒子态 φ_{α} 与 $\varphi_{\alpha'}$ 对应积分， φ_{β} 与 $\varphi_{\beta'}$ 对应积分。

具体的证明可参考^①。

^① 曾谨言《量子力学（卷二）》第四章——二次量子化

2.3 粒子数表象向单粒子直乘积表示波函数的变换与逆变换方法

同样以费米子为例，可以根据物理意义直接给出粒子数表象向单粒子直乘积表示的变换方法。如三个单粒子态的双粒子填充波函数在粒子数表象下写为：

$$|\psi\rangle = |\alpha\gamma\rangle$$

那么根据 α, γ 态被填充这一物理意义可以直接写出该波函数在单粒子直乘积表示下的形式：

$$\Psi_{\alpha\gamma}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(q_1) & \varphi_\gamma(q_1) \\ \varphi_\alpha(q_2) & \varphi_\gamma(q_2) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

以上讨论的是粒子数表象下的本征态，下面考虑叠加态波函数的逆变换，如：

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\gamma\rangle - |\beta\gamma\rangle)$$

显然它的变换可以写成两个 Slater 行列式线性组合的形式，但这里需要注意 $\alpha\beta\gamma$ 的相对位置对行列式的写法将有要求，即上述波函数应写为：

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(q_1) & \varphi_\beta(q_1) \\ \varphi_\alpha(q_2) & \varphi_\beta(q_2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_\beta(q_1) & \varphi_\gamma(q_1) \\ \varphi_\beta(q_2) & \varphi_\gamma(q_2) \end{vmatrix} \right) \quad (2.14)$$

而如果在第二个行列式中交换 $\beta\gamma$ 的位置，将对该波函数的相对相位产生影响从而表示的将是另一个不相等的波函数。

同样如果能将单粒子直乘积表示的波函数整理成上式中 Slater 行列式的形式，也可以直接得到向粒子数表象下波函数的变换，一般来说这样的整理是不太直观的。因此我们将在下面介绍一种投影的方法，利用这种方法可以仅通过计算得到变换或逆变换的结果^①。

同样以本节最开始三个单粒子态的双粒子填充波函数为例，波函数在单粒子态空间的投影记为：

$$\langle q_2, q_1 | \psi \rangle = \langle 0 | \phi_2 \phi_1 a_\alpha^\dagger a_\gamma^\dagger | 0 \rangle$$

其中 ϕ_1, ϕ_2 为单产生算符向单粒子波函数的投影算符，同时规定以下反对易关系：

$$\begin{cases} \{\phi_i, \phi_j\} = 0 \\ \{\phi_i, a_\alpha^\dagger\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \varphi_\alpha(q_i) \end{cases} \quad (2.15)$$

^① 该方法的整理得出得益于和黄淼同学的讨论

于是可以利用 Wick 定理对上述算符做正规化处理，容易得到结果为：

$$\Psi_{\alpha\gamma}(q_1, q_2) = \langle 0 | \phi_2 \phi_1 a_\alpha^\dagger a_\gamma^\dagger | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\varphi_\alpha(q_1) \varphi_\gamma(q_2) - \varphi_\gamma(q_1) \varphi_\alpha(q_2)) \quad (2.16)$$

与由物理意义直接得到的结果相同。对于上述的叠加态波函数同样可以通过计算

$$\langle 0 | \phi_2 \phi_1 \frac{1}{\sqrt{2}} (a_\alpha^\dagger a_\gamma^\dagger - a_\beta^\dagger a_\gamma^\dagger) | 0 \rangle \text{ 得到类似的结果。}$$

这一方法利用 Wick 定理可以比较简单地做逆变换的计算。如单粒子直乘积表示的波函数为：

$$\frac{1}{2} (\varphi_\alpha(q_1) \varphi_\gamma(q_2) - \varphi_\gamma(q_1) \varphi_\alpha(q_2) - \varphi_\beta(q_1) \varphi_\gamma(q_2) + \varphi_\gamma(q_1) \varphi_\beta(q_2)) \quad (2.17)$$

则根据 Wick 定理，留下的只有完全缩并项，选择其中一项 $\varphi_\alpha(q_1) \varphi_\gamma(q_2)$ 写出它

对应的算符 $\phi_2 \phi_1 a_\alpha^\dagger a_\gamma^\dagger$ ，然后将该算符对应的其它完全缩并项 $-\varphi_\gamma(q_1) \varphi_\alpha(q_2)$ 从原

式中找出来去掉，之后从剩下的项中选一项写出它对应的算符，依此类推，最后

将得到该波函数对应 $\langle 0 | \phi_2 \phi_1 \frac{1}{\sqrt{2}} (a_\alpha^\dagger a_\gamma^\dagger - a_\beta^\dagger a_\gamma^\dagger) | 0 \rangle$ 的结果，于是便找出了逆变换

对应的粒子数表象下的波函数。

2.4 粒子数密度分布的计算

一般说来,对粒子数表象下的波函数直接计算其粒子数密度分布(一般在位形空间或动量空间)是比较困难的,我们可以利用上一节提到的变换方法,将粒子数表象下的波函数变换到单粒子直乘积表示,然后计算其数密度分布。我们以最直观的费米子的粒子数密度在位形空间的分布为例做一介绍,这需要单粒子直乘积表示的波函数是以粒子坐标为变量的。

例如变换到单粒子直乘积表示的波函数为:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_3(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \varphi_3(\mathbf{r}_2) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_3) & \varphi_2(\mathbf{r}_3) & \varphi_3(\mathbf{r}_3) \end{vmatrix}$$

若计算它在 \mathbf{r} 处的粒子数密度分布,可以做如下计算:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 3 \times |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{r})|^2 + 2 \times 3 \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 + 1 \times 3 \int \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \end{aligned}$$

即三个粒子均在 \mathbf{r} 处的概率密度乘以粒子数 3,加上其中某个两个粒子在 \mathbf{r} 处的概率密度乘以粒子数 2,再加上其中某一个粒子在 \mathbf{r} 处的概率密度乘以粒子数 1。

由于我们考虑的是费米子的情况,再利用单粒子波函数的正交归一化条件,可以将上式化为:

$$\rho(\mathbf{r}) = 3 \int \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = |\varphi_1(\mathbf{r})|^2 + |\varphi_2(\mathbf{r})|^2 + |\varphi_3(\mathbf{r})|^2$$

可以看到,这和我们直观的预期是相符的,即三个费米子分别占据 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ 态的波函数在 \mathbf{r} 处的粒子数密度为各个独立的费米子在 \mathbf{r} 处的概率密度求和。

但是对于叠加态的波函数,很难直观地看出其粒子数密度分布,但计算方法是相同的,我们下面举一例介绍费米子叠加态波函数计算的结果:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) & \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) & \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) & \varphi_\gamma(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) & \varphi_\gamma(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \right)$$

计算它的粒子数密度分布:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} (|\varphi_\alpha(\mathbf{r})|^2 + 2|\varphi_\beta(\mathbf{r})|^2 + |\varphi_\gamma(\mathbf{r})|^2 + \varphi_\alpha(\mathbf{r})\varphi_\gamma^*(\mathbf{r}) + \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})\varphi_\gamma(\mathbf{r})) \end{aligned}$$

可以看出它相对于直观的结果 $\frac{1}{2} (|\varphi_\alpha(\mathbf{r})|^2 + |\varphi_\beta(\mathbf{r})|^2) + \frac{1}{2} (|\varphi_\beta(\mathbf{r})|^2 + |\varphi_\gamma(\mathbf{r})|^2)$

多了两项干涉项:

$$\frac{1}{2}(\varphi_\alpha(\mathbf{r})\varphi_\gamma^*(\mathbf{r}) + \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})\varphi_\gamma(\mathbf{r})) = \text{Re}(\varphi_\alpha(\mathbf{r}))\text{Re}(\varphi_\gamma(\mathbf{r})) + \text{Im}(\varphi_\alpha(\mathbf{r}))\text{Im}(\varphi_\gamma(\mathbf{r}))$$

通过对上述计算过程的体会, 不难推广得到一般的结果:

$$\rho(\mathbf{r}) = |A|^2(|\varphi_\alpha(\mathbf{r})|^2 + \dots) + |B|^2(|\varphi_\gamma(\mathbf{r})|^2 + \dots) + \dots \\ + (-1)^{n_{\alpha\gamma}} \left(2\text{Re}(A\varphi_\alpha(\mathbf{r}))\text{Re}(B\varphi_\gamma(\mathbf{r})) + 2\text{Im}(A\varphi_\alpha(\mathbf{r}))\text{Im}(B\varphi_\gamma(\mathbf{r})) \right) + \dots (2.18)$$

其中 A, B 为叠加态中仅相差 $\varphi_\alpha, \varphi_\gamma$ 两个单粒子态的多粒子波函数前面的系数, $n_{\alpha\gamma}$ 表示两个不同占据态 $\varphi_\alpha, \varphi_\gamma$ 在粒子数表象排序规则下中间相隔态的个数(如举例中间隔一个粒子态 φ_β 于是 $n_{\alpha\gamma} = 1$)。上述表达式中第一行是所有的非干涉的直接结果, 而第二行的干涉项只出现在叠加态中仅相差两个单粒子态的两个多粒子波函数之间。

第三章 量子化学方法计算二次量子化系数

3.1 量子化学方法计算量子多体基态问题的理论依据

在量子化学的计算中，不明显考虑声子的作用，即假设原子核处于“静止”的状态，于是原子核对电子的影响就简化为固定的点电荷产生的库伦势的影响，此即玻恩-奥本海默绝热近似。在这一近似下，多原子、多电子的哈密顿量在原子单位制（该单位制下规定普朗克常量 \hbar , 电子质量 m_e , 单位电荷量 e , 波尔半径 a_0 为常数 1）可以写为：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.1)$$

另外，对于单个原子，电子分布于其原子轨道上，对于大部分原子，电子的原子轨道数值解已经做得比较精确了，而我们正是以这些原子轨道为基础，求解多原子体系问题。

这里又将用到另一个假设，即对任意一个电子，其它电子和原子核对原子轨道分布的影响都可以视为微扰。这样根据微扰论的结果，总体系的单电子波函数总可以写成各个原子轨道电子波函数的线性组合，且总体系的单电子基态和最低几个激发态的波函数近似可以写成各个原子轨道基态和最低几个激发态波函数的线性组合。

事实上，由于单个原子的原子能级是无限多的，这会使得完备的希尔伯特空间是无穷维的，这样不仅在计算上不现实，也是不必要的。在计算多原子体系的基态问题时，只需要考虑每个原子接近基态的有限多个原子轨道组成的描述单电子的有限维希尔伯特空间，对于多电子则写成单电子的直乘积空间，就可以对多原子体系的基态做近似的描述。

3.2 Gauss 基组计算二次量子化系数的优越性

由第一节, 我们单电子波函数已经可以写成已知的各原子的原子轨道波函数的线性组合形式了, 那么根据第二章的内容, 我们可以在单粒子直乘积表示下, 直接求出哈密顿量对应的矩阵元, 从而进行对角化求得基态能量和基态波函数。但是显然这一工作一般将是十分困难的, 我们决定采用粒子数表象形式的哈密顿量对该类问题进行求解。之后我们将会看到, 采用粒子数表象描述哈密顿量, 将会为我们从中抽出重要的作用项、为一类材料抽象出理论模型提供方便。

回顾第二章中粒子数表象下的哈密顿量:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} g_{\alpha\beta,\beta'\alpha'} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} a_{\beta'} a_{\alpha'}$$

其中

$$f_{\alpha\beta} = (\varphi_{\alpha}, \hat{f} \varphi_{\beta})$$

$$g_{\alpha\beta,\beta'\alpha'} = (\varphi_{\alpha} \varphi_{\beta}, \hat{g} \varphi_{\beta'} \varphi_{\alpha'})$$

明显地写出来即为:

$$f_{\alpha\beta} = \int \varphi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \right) \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

$$g_{\alpha\beta,\beta'\alpha'} = \iint \varphi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{\beta'}(\mathbf{r}_2) \varphi_{\alpha'}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.3)$$

可以看到, 问题的复杂性现在转化到计算系统的二次量子化系数上去了。而其中的双电子积分在多原子问题中是很难处理的, 下面我们将介绍 Gauss 基组及库伦作用的 Gauss 展开对解决这一问题提供了方便的理论基础。

首先, 对于特定元素的原子轨道波函数, 我们可以通过查阅化学基组数据库^①得到, 一般 Gauss 基组线性组合成的原子轨道波函数在直角坐标系下满足如下格式:

$$S = \sum_{\alpha} A_{\alpha} x^{i_{\alpha}} y^{j_{\alpha}} z^{k_{\alpha}} e^{-a_{\alpha}(x^2+y^2+z^2)} \quad (3.4)$$

这是 α 个高斯型函数的线性组合, A_{α} 是第 α 项前面的系数, $i_{\alpha}, j_{\alpha}, k_{\alpha}$ 分别为 x, y, z 的指数系数, 用来调整波函数的角向分布, a_{α} 是高斯函数的指数系数。例如由三个

^① <https://bse.pnl.gov/bse/portal>

高斯函数线性组合成的氢原子的 1S 轨道波函数 (STO-3G 型波函数) 写为:

$$S = 0.276934e^{-3.42525r^2} + 0.267839e^{-0.623914r^2} + 0.0834737e^{-0.168855r^2}$$

式中 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, $i_\alpha, j_\alpha, k_\alpha$ 均为 0, 描述了三维空间中各向同性的波函数。

对非中心原子的原子轨道波函数应该写为:

$$S = \sum_{\alpha} A_{\alpha} (x - x_0)^{i_{\alpha}} (y - y_0)^{j_{\alpha}} (z - z_0)^{k_{\alpha}} e^{-a_{\alpha}((x-x_0)^2+(y-y_0)^2+(z-z_0)^2)} \quad (3.5)$$

容易看出指数都是整数的 $(x - x_0)^{i_{\alpha}} (y - y_0)^{j_{\alpha}} (z - z_0)^{k_{\alpha}}$ 项可以写成多项式求和的形式, 最后的结果总可以整理为以下形式:

$$S = \sum_{\alpha'} A_{\alpha'} x^{i_{\alpha'}} y^{j_{\alpha'}} z^{k_{\alpha'}} e^{-a_{\alpha'}((x-x_0)^2+(y-y_0)^2+(z-z_0)^2)} \quad (3.6)$$

这样我们已经将波函数写成高斯型函数的形式了, 如果想要利用高斯型函数积分的解析性质, 需要把相互作用 (库伦作用) 也写成高斯型函数的样子。事实上这一步并不是必要的, 利用高斯函数的乘积性质已经可以数值地求解多原子问题中的双电子积分了, 但我们希望进一步利用高斯函数积分的解析性, 在确定初始参数后, 更快速地求解问题, 这种时候就可以把库伦作用势用高斯型函数来拟合, 我们在下面的计算中将都是这么处理的。

这样处理的问题在于库伦势和高斯型函数在原点附近的行为很不相同, 这使得原点附近的拟合将花去大量的高斯函数做线性组合得到合适的结果。我们在之后的问题当中将采用有效核的处理, 略去原点附近的芯电子轨道, 只考虑价电子轨道, 这样拟合库伦势需要的高斯函数将比较少, 为计算节省时间成本, 同时由于远离核的拟合势场与库伦势相差很小, 也会得到比较精确的计算结果。

计算库伦势的高斯函数展开我们采用的是定区间最小二乘法拟合的方式, 即对目标函数和拟合函数的差方在特定区间上的积分取变分极值, 如:

$$\frac{1}{|r|} \cong \sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{-a_{\alpha} r^2} + C \quad (3.7)$$

其中 a_{α} 的取值先选定下来, 之后为确定系数 A_{α}, C , 以系数为变量求解下面变分方程即可:

$$\delta \int_{\epsilon}^b \left(\frac{1}{r} - \sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{-a_{\alpha} r^2} - C \right)^2 dr = 0 \quad (3.8)$$

该方程的解法如下:

对 A_{β} 做变分共得到 α 个线性方程, 其中 A_{α}, C 为变量:

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha} \int_{\epsilon}^b e^{-a_{\alpha} r^2} e^{-a_{\beta} r^2} dr + C \int_{\epsilon}^b e^{-a_{\beta} r^2} dr = \int_{\epsilon}^b \frac{1}{r} e^{-a_{\beta} r^2} dr \quad (3.9)$$

对 C 做变分得到一个线性方程，其中 A_{α} , C 为变量：

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha} \int_{\epsilon}^b e^{-a_{\alpha} r^2} dr + C \int_{\epsilon}^b dr = \int_{\epsilon}^b \frac{1}{r} dr \quad (3.10)$$

这样就得到由 $\alpha + 1$ 个线性方程构成的方程组，求解之可得到 $\alpha + 1$ 个变量的值。当然，若 a_{α} 的取值不好事先选定，也可以采用求解一般多元非线性方程组的蒙特卡罗方法得到系数。

至此，我们已经将计算二次量子化系数积分中需要的函数都转化成高斯型函数的形式了，由于每个高斯型函数都可以将其 x, y, z 分量拆开相乘分别计算，我们下面将以高斯型函数的 x 分量为例，系统地介绍高斯型函数在解析计算中的优势：

高斯型函数的乘积不变性：

$$Ax^m e^{-a(x-x_1)^2} \cdot Bx^n e^{-b(x-x_2)^2} = AB e^{-\frac{ab(x_1-x_2)^2}{a+b}} x^{m+n} e^{-(a+b)\left(x-\frac{ax_1+bx_2}{a+b}\right)^2} \quad (3.11)$$

可以看出两个高斯型函数乘积后合并为一个高斯型函数，函数类型不变，仅改变系数。

高斯型函数的积分解析性：

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} Ax^k e^{-a(x-b)^2} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} A(x+b)^k e^{-ax^2} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} A \sum_{l=0}^k C_k^l x^l b^{k-l} e^{-ax^2} dx \\ &= \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{k}{2} \rfloor} AC_k^{2l} b^{k-2l} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2l} e^{-ax^2} dx \\ &= \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{k}{2} \rfloor} AC_k^{2l} b^{k-2l} (-1)^l \frac{d^l}{da^l} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \\ &= \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{k}{2} \rfloor} A \frac{k! \sqrt{\pi}}{l!(k-2l)!} \cdot \frac{1}{2^{2l}} b^{k-2l} a^{-\frac{1}{2}-l} \end{aligned} \quad (3.12)$$

$[\frac{k}{2}]$ 表示对 $\frac{k}{2}$ 取整, C_k^l 表示二项式展开中的组合数。以上结果适用于 $b \neq 0, a \neq 0$ 的情况, 对 $b = 0$ 或 $a = 0$ 的情况结果比较简单, 这里不再具体给出。

3.3 Gauss 基组计算系数的具体实现

利用上一节中提到的将原子轨道波函数和库伦势写成高斯型函数线性组合及高斯型函数的性质, 就可以计算以原子轨道为单电子波函数 φ_α 的二次量子化系数了。

$$f_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \right) \varphi_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$g_{\alpha\beta, \beta'\alpha'} = \int \int \varphi_\alpha^\dagger(\mathbf{r}_1) \varphi_\beta^\dagger(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{\beta'}(\mathbf{r}_2) \varphi_{\alpha'}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

同样仅以x分量为例, 给出需要计算的项:

单电子动能项:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ax^n e^{-\alpha(x-x_1)^2} \frac{d^2}{dx^2} Bx^m e^{-\beta(x-x_2)^2} dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} Ax^n e^{-\alpha(x-x_1)^2} B e^{-\beta(x-x_2)^2}$$

$$\times (4\beta^2 x^{m+2} - 8\beta^2 x_2 x^{m+1} + (4\beta^2 x_2^2 - 4\beta m - 2\beta)x^m + 4\beta x_2 m x^{m-1} +$$

$$m(m-1)x^{m-2}) dx \quad (3.13)$$

可以看出该式为5项两个高斯型函数乘积再积分的形式, 正好可以利用上节高斯型函数的两个性质求出解析值。

单电子势能项:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ax^m e^{-a(x-x_1)^2} \cdot C e^{-c(x-x_c)^2} \cdot Bx^n e^{-b(x-x_2)^2} dx$$

$$= ABC e^{-\frac{ab(x_1-x_2)^2}{a+b}} e^{-\frac{(a+b)c(\frac{ax_1+bx_2}{a+b}-x_c)^2}{a+b+c}} \int_{-\infty}^{\infty} x^{m+n} e^{-(a+b+c)\left(x-\frac{ax_1+bx_2+cx_c}{a+b+c}\right)^2} dx \quad (3.14)$$

可以看到把中间的库伦势转化成高斯型函数的线性组合（式中的 $Ce^{-c(x-x_c)^2}$ 即线性组合中的一项）后，每一项积分都是三个高斯型函数乘积再积分的形式，同样利用高斯型函数的性质可以求出解析值。

双电子积分项：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \left(Cx_2^m e^{-c(x_2-x_c)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 A e^{-a(x_1-x_2)^2} \cdot Bx_1^n e^{-b(x_1-x_b)^2} \right)$$

$$= ABC \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \sum_{l=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{n! \sqrt{\pi}}{l! (n-2l)!} \cdot \frac{1}{2^{2l}} (a+b)^{-\frac{1}{2}l} \cdot \left(\frac{a}{a+b} x_2 + \frac{b}{a+b} x_b \right)^{n-2l}$$

$$\cdot x_2^m e^{-c(x_2-x_c)^2} e^{-\frac{ab}{a+b}(x_2-x_b)^2} \quad (3.15)$$

双电子库伦作用的高斯型函数组合项中的一项在式中为 $Ae^{-a(x_1-x_2)^2}$ ，其中相互对应做积分的两个单电子的波函数先做乘积后写成 $Bx_1^n e^{-b(x_1-x_b)^2}$ 的形式，另两项对应做积分的波函数乘积写成 $Cx_2^m e^{-c(x_2-x_c)^2}$ 。之后先做其中一个的积分，做完后即得到上式。如果再将x的多项式部分整理，可以看出结果可以写成高斯型函数线性组合的形式，于是积分结果也是解析可得的。

这样我们从计算细节上证明并处理了将涉及函数写成高斯型函数线性组合后的二次量子化系数的解析计算。下面我们将从整体上把握一下这个计算的过程：

首先，选定一个基组类型（如 **STO-3G** 基组），从数据库中查找相应元素的相应原子轨道对应的高斯型函数组合系数，从而确定每个原子轨道的表达式。

将涉及到的原子轨道做正交归一化处理。后面我们采用的是 **Schmidt** 正交归一化的处理方式，当然也可以采用根据体系对称性选择正交归一化后的杂化分子轨道的方法，但是由于 **Schmidt** 正交归一化总能保持好选定的前几个近似正交的原子轨道的原本模样，对于之后分析电子的轨道分布将带来方便，所以我们采用比较灵活的 **Schmidt** 正交归一化的方式。正交归一化后的轨道记为：

$$O_i = \sum_{\beta} B_{\beta} \sum_{\alpha} S_{\beta,\alpha}$$

其中 $S_{\beta,\alpha}$ 表示第 β 个原子轨道的第 α 个高斯型函数， B_{β} 是做正交归一化后第 β 个原子轨道前的系数，正交归一化后的轨道 O_i 的个数与原子轨道的总个数相等。

将库伦势展开为高斯型函数的线性组合：

$$P = \sum_{\gamma} C_{\gamma}$$

那么以单电子库伦势为例，计算二次量子化系数为：

$$\begin{aligned} & \iiint_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_{\beta} B_{\beta} \sum_{\alpha} S_{\beta,\alpha} \right)^{\dagger} \cdot \left(\sum_{\gamma} C_{\gamma} \right) \cdot \left(\sum_{\beta'} B_{\beta'} \sum_{\alpha'} S_{\beta',\alpha'} \right) dx dy dz \\ & = \sum_{\beta\alpha\gamma\beta'\alpha'} B_{\beta}^* B_{\beta'} \iiint_{-\infty}^{\infty} (S_{\beta,\alpha}^{\dagger} C_{\gamma} S_{\beta',\alpha'}) dx dy dz \end{aligned} \quad (3.16)$$

对后面高斯型函数乘积的积分的计算我们之前已经介绍过了，可以拆成根据三个坐标分别相乘分别积分再相乘的形式，最后的结果为每一项解析积分的线性组合。依此类推，单电子动能和双电子势能项均可计算。

在以上的计算中，可以注意到我们一直没有讨论电子自旋的问题，这并不是说电子自旋对计算结果不重要，而是在我们计算涉及到的哈密顿量中不显含自旋，因而对于自旋对计算影响的讨论比较简单。下面是在计算中引入自旋的讨论：

由于哈密顿量中不显含自旋算符，哈密顿量与自旋算符对易，描述引入自旋后的完备基可以简单地在从原有空间波函数的完备基形式改写成与自旋z表象下二分量的自旋波函数完备基直乘积的形式，形如：

$$\sum_{\beta} B_{\beta} \sum_{\alpha} S_{\beta,\alpha} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

这样将正交归一化的波函数改写之后，完备基扩展成为原来的两倍多。但是在计算积分的时候注意到，处于不同自旋的两个波函数对应列矢二分量的不同分量，这样不同自旋的积分结果一定为0，例如：

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_{\beta} B_{\beta} \sum_{\alpha} S_{\beta,\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right)^{\dagger} \cdot \left(\sum_{\gamma} C_{\gamma} \right) \cdot \left(\sum_{\beta'} B_{\beta'} \sum_{\alpha'} S_{\beta',\alpha'} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) dx dy dz = 0$$

而处于相同自旋的两个波函数积分结果与不考虑自旋时的结果相同。回忆之前的二次量子化系数的计算式，考虑电子 $\frac{1}{2}$ 自旋后的二次量子化系数为：

$$f_{\alpha\beta,\sigma} = \int \varphi_{\alpha,\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} \right) \varphi_{\beta,\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

$$g_{\alpha\beta,\beta'\alpha',\sigma\sigma'} = \iint \varphi_{\alpha,\sigma}^\dagger(\mathbf{r}_1) \varphi_{\beta,\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \varphi_{\beta',\sigma'}(\mathbf{r}_2) \varphi_{\alpha',\sigma}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.18)$$

与之相应地，考虑电子自旋后二次量子化的哈密顿量写为：

$$\hat{H} = \sum_{\alpha\beta,\sigma} f_{\alpha\beta,\sigma} a_{\alpha,\sigma}^\dagger a_{\beta,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta',\sigma\sigma'} g_{\alpha\beta,\beta'\alpha',\sigma\sigma'} a_{\alpha,\sigma}^\dagger a_{\beta,\sigma'}^\dagger a_{\beta',\sigma'} a_{\alpha',\sigma} \quad (3.19)$$

可以看出， $\frac{1}{2}$ 自旋带来的最终结果为单体作用项产生湮灭相同自旋的粒子，而二体作用项中间两项产生湮灭算符自旋相同，外面两项产生湮灭算符自旋相同。可以看到，在确定了系数之后的粒子数表象下的哈密顿量矩阵元的计算将变得十分简单，对于简单体系可以使用将哈密顿量矩阵直接对角化的方法求得其基态能量和基态波函数。但对于矩阵维数较大的情况（组成正交归一轨道的原子轨道数较多，且填充电子数接近半满），一般的直接对角化的方法将遇到困难，我们将在下一章中介绍一种可以处理原子轨道数较多但原子轨道之间纠缠不太大（接近一维最近邻纠缠）的密度矩阵重整化群（DMRG）方法。

第四章 DMRG 方法计算系统基态^①

4.1 SVD 分解

所谓 SVD 分解即奇异值分解，是将 $s_1 \times s_2$ 的矩阵拆分成三个特定矩阵乘积形式的方法，形式如下：

$$A_{s_1, s_2} = U_{s_1, a} S_{a, a} V_{s_2, a}^\dagger \quad (4.1)$$

其中 A 矩阵有两个指标 s_1, s_2 ， a 等于 s_1, s_2 中较小的数， $S_{a, a}$ 为 $a \times a$ 的对角矩阵，

$U_{s_1, a}, V_{s_2, a}^\dagger$ 满足以下关系：

$$U_{s_1, a}^\dagger U_{s_1, a} = I \quad (4.2)$$

$$V_{s_2, a}^\dagger V_{s_2, a} = I \quad (4.3)$$

即对 $U_{s_1, a}$ 或 $V_{s_2, a}^\dagger$ 与其厄米共轭矩阵收缩 s_1, s_2 指标将得到 $a \times a$ 的单位矩阵。要想具体求得该分解的矩阵元，可以参考以下步骤：

$$(A_{s_1, s_2} A_{s_1, s_2}^\dagger) U_{s_1, i} = \lambda_i U_{s_1, i}$$

$$(A_{s_1, s_2}^\dagger A_{s_1, s_2}) V_{s_2, j} = \lambda_j V_{s_2, j}$$

即分别求 $(A_{s_1, s_2} A_{s_1, s_2}^\dagger)$ 和 $(A_{s_1, s_2}^\dagger A_{s_1, s_2})$ 的特征列向量做正交归一化，将处理过的所有特征列向量按列指标排列成方阵即得到 $U_{s_1, s_1}, V_{s_2, s_2}$ ，这时 $U_{s_1, s_1}, V_{s_2, s_2}$ 显然是么正矩阵。由于

$$(A_{s_1, s_2}^\dagger A_{s_1, s_2}) A_{s_1, s_2}^\dagger U_{s_1, i} = \lambda_i A_{s_1, s_2}^\dagger U_{s_1, i}$$

可见 $A_{s_1, s_2} A_{s_1, s_2}^\dagger$ 和 $A_{s_1, s_2}^\dagger A_{s_1, s_2}$ 的非 0 本征值一定相等（ $\lambda_i = 0$ 时有可能会有 $A_{s_1, s_2}^\dagger U_{s_1, i} = 0$ 从而不满足本征向量不为 0 的条件），且相等本征值的本征向量有一一对应关系 $V_{s_2, s_2} S_{i, s_2}^\dagger = A_{s_1, s_2}^\dagger U_{s_1, i} = \alpha V_{s_2, i}$ ，于是对相等本征值对应本征向量所在的行列有 $S_{i, j}^\dagger = \alpha \delta_{ij}$ ，对于其他位置的元素由于 $V_{s_2, s_2} S_{i, s_2}^\dagger = A_{s_1, s_2}^\dagger U_{s_1, i} = 0$ ，于

^①可参考 The density-matrix renormalization group in the age of matrix product states

是 $S_{i,j}^\dagger = 0$ 。这样便证明了 S_{ij} 仅有对角元可能非 0。另外顺便指出，由于 $A_{s_1,s_2} A_{s_1,s_2}^\dagger$ 和 $A_{s_1,s_2}^\dagger A_{s_1,s_2}$ 都是厄米矩阵，本征值 λ_i 均为实数。

对于 S_{s_1,s_2} 矩阵的求解，可以利用

$$A_{s_1,s_2} V_{s_2,i} = U_{s_1,i} S_{i,i}$$

即 $S_{i,i} = U_{s_1,i}^\dagger A_{s_1,s_2} V_{s_2,i}$ 求解，也可以利用：

$$\begin{aligned} \lambda_j \delta_{ij} &= V_{s_2,i}^\dagger \lambda_j V_{s_2,j} = V_{s_2,i}^\dagger (A_{s_1,s_2}^\dagger A_{s_1,s_2}) V_{s_2,j} = (V_{s_2,i}^\dagger V_{s_2,s_2}) S_{s_1,s_2}^\dagger S_{s_1,s_2} (V_{s_2,s_2}^\dagger V_{s_2,j}) \\ &= S_{i,i}^\dagger S_{j,j} \delta_{ij} \end{aligned}$$

得到 $|S_{i,i}|^2 = \lambda_i$

至此我们得到的分解形式为：

$$A_{s_1,s_2} = U_{s_1,s_1} S_{s_1,s_2} V_{s_2,s_2}^\dagger$$

由于 S_{s_1,s_2} 有整行或整列全为 0 (行还是列取决于 s_1, s_2 的相对大小)，不妨设 $s_1 \geq s_2$ ，

则容易看出 $U_{s_1,s_1} S_{s_1,s_2} V_{s_2,s_2}^\dagger = U_{s_1,s_2} S_{s_2,s_2} V_{s_2,s_2}^\dagger$ ，即将 S_{s_1,s_2} 中全为 0 的行以及 U_{s_1,s_1}

对应的矩阵元删去，结果不变。事实上，如果再忽略掉 S_{s_2,s_2} 中接近零的对角元，

删去其所在行列以及 $U_{s_1,s_2}, V_{s_2,s_2}^\dagger$ 中对应的矩阵元，就得到本节一开始我们给定截

断 a 的 SVD 分解，对矩阵这样的降维截断将使得降维后的矩阵与原矩阵的变换性质最相近。

4.2 MPS 和 MPO 的构建及其正则化和图表示

假设我们选定了一组正交归一的完备基，可以根据这组基将任意波函数表示如下：

$$|\psi\rangle = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_l} c_{s_1, s_2, \dots, s_l} |s_1, s_2, \dots, s_l\rangle \quad (4.4)$$

该表达式中共有 l 个格点，用 s_l 为该格点的轨道标号。如对自旋 $\frac{1}{2}$ 的多电子系统可以选择正交归一化轨道为格点，每个轨道填充两个不同自旋的子轨道为格点上标号不同的轨道。这样一来， $|\psi\rangle$ 在该完备基下的展开系数 c_{s_1, s_2, \dots, s_l} 实际上写成了 l 阶张量的形式。高阶张量可以简单理解成在相互正交的坐标系中的相应位置存储元素，在收缩指标运算时提取相应坐标的元素做计算即可，如二阶张量（矩阵）可以将元素排成矩形，三阶张量可以将元素排成长方体等等。接下来我们将利用 SVD 分解把张量 c_{s_1, s_2, \dots, s_l} 写成矩阵乘积态（MPS）的形式：

假设每个格点上的轨道均有 d 个，首先可以将张量 c_{s_1, s_2, \dots, s_l} 中的元素重排，以 s_1 为行指标整理成 $d \times d^{l-1}$ 矩阵的形式 $c_{s_1, s_2 \dots s_l}$ ，然后根据截断 a 对该矩阵进行 SVD 分解：

$$c_{s_1, s_2 s_3 \dots s_l} = A_{s_1, a} S_{a, a} B_{a, s_2 s_3 \dots s_l}$$

我们将新引入的指标 a 称为虚指标，原来的指标 s_1, \dots, s_l 称为实指标，可以看出 SVD 分解后进行收缩指标运算时只会收缩掉虚指标。于是对于只包含一个实指标的 $A_{s_1, a}$ 我们将实指标上提改写成 $A_a^{s_1}$ ，那么在对每个 s_1 收缩虚指标的时候 $A_a^{s_1}$ 可以看成是一个有 a 列的行向量。同样将 $a \times d^{l-1}$ 的矩阵 $S_{a, a} B_{a, s_2 s_3 \dots s_l}$ 中的元素做重新排列改写成 $ad \times d^{l-2}$ 的矩阵 $c'_{a s_2, s_3 \dots s_l}$ ，同样以截断 a 对其做 SVD 分解：

$$c'_{a s_2, s_3 \dots s_l} = A_{a s_2, b} S_{b, b} B_{b, s_3 \dots s_l}$$

同样将分解出的只含一个实指标的矩阵 $A_{a s_2, b}$ 的实指标上提，元素重排整理成张量 $A_{a, b}^{s_2}$ ，这对每个 s_2 收缩虚指标的时候可以看成是一个 $a \times a$ 的矩阵。依此类推，对 $S_{b, b} B_{b, s_3 \dots s_l}$ 做同样的处理，最后张量 c_{s_1, s_2, \dots, s_l} 根据 SVD 分解写成了以下形式：

$$c_{s_1, s_2, \dots, s_l} = \sum_{a, b, \dots, l} A_a^{s_1} A_{a, b}^{s_2} \dots A_l^{s_l} \quad (4.5)$$

其中的元素排列可以看成共有 d 层矩阵，每层矩阵的结构均为： $1 \times a, a \times a, a \times a, \dots, a \times 1$ 。收缩指标时每个格点选一层，对 $1 \times a, a \times a, a \times a, \dots, a \times 1$ 结构的矩阵进行收缩。

下面我们通过计算 $\langle \psi | \psi \rangle$ 讨论 MPS 形式计算的性质：

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \sum_{a, a', s_1, \dots} \left(A_{a'}^{s_1} A_{a', b'}^{s_2} \dots A_{l'}^{s_l} \right)^\dagger A_a^{s_1} A_{a, b}^{s_2} \dots A_l^{s_l} \\ &= \sum_{a, a', \dots} \left(A_{a', b'}^{s_2} \dots A_{l'}^{s_l} \right)^\dagger \left(\sum_{s_1} A_{a'}^{s_1} A_a^{s_1} \right) A_{a, b}^{s_2} \dots A_l^{s_l} \\ &= \sum_{b, b', s_2, \dots} \left(A_{b'}^{s_2} \dots A_{l'}^{s_l} \right)^\dagger A_b^{s_2} \dots A_l^{s_l} \\ &= \sum_{l, s_l} \left(A_l^{s_l} \right)^\dagger A_l^{s_l} \end{aligned} \quad (4.6)$$

原本 $\langle \psi | \psi \rangle$ 计算由于 $|s_1, s_2, \dots, s_l\rangle$ 的正交归一性，为收缩 $c_{s_1, s_2, \dots, s_l}^\dagger c_{s_1, s_2, \dots, s_l}$ 中的 s_1, s_2, \dots, s_l 指标。于是做张量 SVD 分解后也应是收缩这些指标。注意到分解出的前 $l-1$ 个张量 $A_a^{s_1}, A_{a, b}^{s_2}, \dots$ 是上一节 SVD 分解中的 U 矩阵，由于 U 矩阵收缩实指标得到单位矩阵： $U_{s_1, a}^\dagger U_{s_1, a} = I$ ，最后的结果为第 l 个张量 $A_l^{s_l}$ 的收缩得到的常数，若使得 $\langle \psi | \psi \rangle$ 归一化则这个常数即为 1，这样处理得到的 MPS 被称为左正则化的 MPS 表示。

同样地，任意力学量算符在一组正交完备基下的表示也可以写成张量乘积的形式，称为矩阵乘积算符（MPO）表示。

$$\hat{O} = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_l, s'_1, s'_2, \dots, s'_l} c_{s_1, s_2, \dots, s_l, s'_1, s'_2, \dots, s'_l} |s_1, s_2, \dots, s_l\rangle \langle s'_1, s'_2, \dots, s'_l| \quad (4.7)$$

$c_{s_1, s_2, \dots, s_l, s'_1, s'_2, \dots, s'_l}$ 保存了 \hat{O} 算符矩阵表示的每个矩阵元素的信息，根据类似的方法，我们将它按 s_1, s'_1 等实指标展开成张量乘积缩并的形式：

$$c_{s_1, s_2, \dots, s_l, s'_1, s'_2, \dots, s'_l} = c_{(s_1, s'_1), (s_2, s'_2), \dots, (s_l, s'_l)} = \sum_{a, b, c, \dots} W_a^{s_1, s'_1} W_{a, b}^{s_2, s'_2} \dots W_l^{s_l, s'_l} \quad (4.8)$$

这样处理后的 \hat{O} 算符即为左正则化之后的 MPO 表示。事实上，在分解时不需要进行降维的左正则化过程还可以采用 QR 分解，右正则化过程可以采用 LQ 分解，

同时利用左右正则化将 MPS 的正交归一系数归为中间某个张量值的过程叫做混合正则化。如果不考虑效率，我们后面的计算也完全可以用 SVD 分解解决，因此将不对其它正则化方法做详细介绍。

对于分解后的 MPS 和 MPO 都可以用类似的图来表示他们张量收缩的方式和未收缩的自由指标：

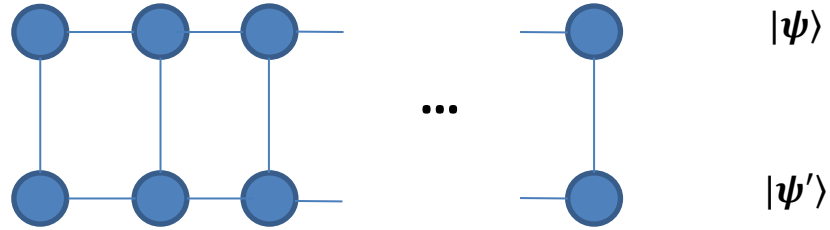


图 4.1 收缩 MPS 图表示

上图为两个态做 overlap (求 $\langle \psi' | \psi \rangle$) 时，张量和指标的图表示。图中的每一个圆圈表示一个分解的张量，每一条线段表示一个指标，连接两个圆圈的线段表示收缩的指标，每个圆圈上线段的个数表示这个张量的指标个数。图中竖线表示两个 MPS 之间收缩的实指标，横线表示每个 MPS 内部收缩的虚指标。

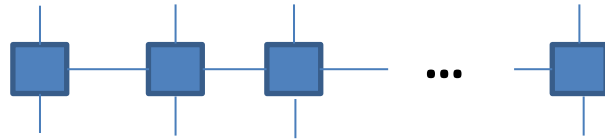


图 4.2 MPO 图表示

上图为一个 MPO 的图表示。图中的每个方块表示一个分解的张量，每条线段表示一个指标。图中的竖线表示未收缩的实指标，横线表示 MPO 内部收缩的虚指标。

利用如上的图表示，我们可以更直观地表示分解后的张量进行收缩时的指标收缩情况。

4.3 利用 MPS 和 MPO 表示求平均值和基态

在介绍求基态的算法之前，我们先熟悉一下利用 MPS 和 MPO 表示求算符的矩阵元或平均值的方法。例如，利用 SVD 分解得到左正则化的 MPS 和哈密顿算符的 MPO 后，求平均值：

$$\begin{aligned} & \langle \psi | H | \psi \rangle \\ &= \sum_{s_1, s'_1, \dots} \sum_{a, b, \dots, l} A_a^{s_1} A_{a,b}^{s_2} \dots A_l^{s_l} \sum_{a', b', c', \dots} W_{a'}^{s_1, s'_1} W_{a', b'}^{s_2, s'_2} \dots W_{l'}^{s_l, s'_l} \sum_{a'', b'', \dots, l''} (A_{a''}^{s'_1} A_{a'', b''}^{s'_2} \dots A_{l''}^{s'_l})^\dagger \\ &= \sum_{a, a', a''} \left(\sum_{s_1, s'_1} A_a^{s_1} W_{a'}^{s_1, s'_1} (A_{a''}^{s'_1})^\dagger \right) \left(\sum_{s_2, s'_2} A_{a,b}^{s_2} W_{a', b'}^{s_2, s'_2} (A_{a'', b''}^{s'_2})^\dagger \right) \dots \left(\sum_{s_l, s'_l} A_l^{s_l} W_{l'}^{s_l, s'_l} (A_{l''}^{s'_l})^\dagger \right) \end{aligned}$$

这个表达式的图表示为：

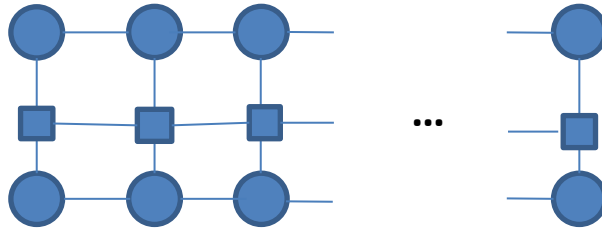


图 4.3 求平均值的图表示

在计算过程中我们发现，可以先按格点收缩实指标，再对相邻格点收缩虚指标来计算平均值。这样处理的好处是，对于仅对某些格点有作用的 MPO，可以观察到在不起作用的格点上 $W_{a', b'}^{s_2, s'_2} = I$ ，于是 $\left(\sum_{s_2, s'_2} A_{a,b}^{s_2} W_{a', b'}^{s_2, s'_2} A_{a'', b''}^{s'_2} \right) = I$ 。这样在计算分格点作用的算符时将非常方便。

事实上，指标收缩的顺序不同是影响计算的复杂度的，但是由于其对计算结果没有影响，我们在这里也不再做具体的讨论。

我们真正关心的是如何利用这一技术获得哈密顿算符的基态。这里我们主要介绍一种方法，即变分法求基态的方法。

计算在量子态 $|\psi\rangle$ 下的能量：

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

以量子态 $|\psi\rangle$ 的 MPS 表示中的每个张量为变量做变分求 E 的变分极值：

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = (\delta \langle \psi | H | \psi \rangle) \langle \psi | \psi \rangle - \langle \psi | H | \psi \rangle (\delta \langle \psi | \psi \rangle) = 0$$

$$\delta \langle \psi | H | \psi \rangle = E \delta \langle \psi | \psi \rangle \quad (4.9)$$

假设对 i 格点所对应的张量 $A_{(i-1),i}^{S_i}$ 做变分，则可以将 $\langle \psi | H | \psi \rangle, \langle \psi | \psi \rangle$ 分别表示为：

$$\langle \psi | H | \psi \rangle$$

$$= \sum_{(i-1), (i-1)', (i-1)'', i, i', i''} L_{(i-1), (i-1)', (i-1)''} \left(\sum_{S_i, S_i'} A_{(i-1), i}^{S_i} W_{(i-1)', i'}^{S_i, S_i'} (A_{(i-1)'', i''}^{S_i'})^\dagger \right) R_{i, i', i''}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{(i-1)', i-1, i', i} M_{(i-1)', i-1}^A \left(\sum_{S_i} A_{(i-1)', i'}^{S_i} {}^\dagger A_{i-1, i}^{S_i} \right) M_{i', i}^B$$

其中 A, B 仅为区别张量名，不代表指标，与 i 格点无关的格点张量均已收缩。

于是变分方程则写为：

$$\sum_{(i-1)', (i-1)'', i', i''} L_{(i-1), (i-1)', (i-1)''} \left(\sum_{S_i'} W_{(i-1)', i'}^{S_i, S_i'} (A_{(i-1)'', i''}^{S_i'})^\dagger \right) R_{i, i', i''}$$

$$= E \sum_{(i-1)', i'} M_{(i-1)', i-1}^A (A_{(i-1)', i'}^{S_i})^\dagger M_{i', i}^B$$

如果是以 i 格点为中心，做混合正则化，那么左右张量均已进行过正则化处理，上式可改写为：

$$\sum_{(i-1)'', i'', S_i'} H_{(i-1)', (i-1)'', i, i''}^{S_i, S_i'} (A_{(i-1)'', i''}^{S_i'})^\dagger = E (A_{i-1, i}^{S_i})^\dagger \quad (4.10)$$

其中

$$H_{(i-1)', (i-1)'', i, i''}^{S_i, S_i'} = \sum_{(i-1)', i'} L_{(i-1), (i-1)', (i-1)''} W_{(i-1)', i'}^{S_i, S_i'} R_{i, i', i''} \quad (4.11)$$

如果按照前面的假设，对 SVD 分解的截断是 a ，每个格点上有 d 个轨道的话，

$H_{(i-1)', (i-1)'', i, i''}^{S_i, S_i'}$ 可以看成是一个 $da^2 \times da^2$ 的矩阵，其实改写后的方程即为一个对

i 格点张量 $A_{i-1, i}^{S_i} {}^\dagger$ 的本征值方程。这一本征值方程可以用迭代法或者直接对角化的方法求得最小本征值 E 对应的张量 $A_{i-1, i}^{S_i} {}^\dagger$ ，这样就完成了 i 格点处张量使得总

能量最小的优化。

因此，按照这样的思路，我们可以通过逐个格点进行优化使总能量不断降低，就将求解大体系的最小本征值和本征态问题转化为逐个格点求解小体系的最小本征值和本征态问题。

下面概括地给出一种计算的步骤：

1. 对给定的初态写出它的 MPS 表示，并利用 SVD 分解进行左正则化。
2. 将哈密顿算符写成 MPO 表示。
3. 设最右边格点处的张量为 i 张量，进行变分求最小本征值和本征态，得到优化一次后 i 格点处的张量。
4. 将原张量换成优化后的张量，再进行从右向左的 SVD 分解，保留分解的 V 矩阵为第 i 个格点处的张量，将 U, S 矩阵和右数第二个格点的张量进行指标收缩成为新的第 $i-1$ 个格点处的张量，这样就将正则化中心转移到了第 $i-1$ 个格点。
5. 从右向左依次进行逐个格点的优化，再从左向右回到最右边的格点，称为完成了一个 sweep，直到最后得到的本征值 E 变化幅度满足精度要求结束。

第五章 一维氢原子链的计算

这一章将是我们结合二、三、四章介绍的内容进行的第一次简单的模型计算。这一章仅用来借助具体模型，将计算的思路进行一下串联，不涉及到繁复的计算细节。计算中用到的所有技术我们已经在前面三章中比较详细地讨论过了。

1. 在数据库中选择合适的基组^①描述氢原子的原子轨道，如在本问题中可以选择比较简单的 STO-3G 基组：

$$S = 0.276934e^{-3.42525r^2} + 0.267839e^{-0.623914r^2} + 0.0834737e^{-0.168855r^2}$$

比如说我们要计算 6 个等间距的氢原子排成的一维链，那么第 i 个氢原子的 1S 轨道写为：

$$S_i = 0.276934e^{-3.42525(r-r_i)^2} + 0.267839e^{-0.623914(r-r_i)^2} + 0.0834737e^{-0.168855(r-r_i)^2}$$

任意选取一个氢原子的 1S 轨道为正交归一化的中心，用 Schmidt 正交化归一化的方法将这 6 个轨道做正交归一化得到 6 个正则化的轨道 $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ 。

2. 选取 10 个高斯函数，在 0.2-40 的区间内用最小二乘拟合的方法拟合库伦势得到展开系数 A_α, C ：

$$\frac{1}{|\mathbf{r}|} \cong \sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{-a_{\alpha} r^2} + C$$

对于不同位置原子或电子产生的库伦势，结果也容易推知：

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \cong \sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{-a_{\alpha} (r-r_i)^2} + C$$

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \cong \sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{-a_{\alpha} (r_1-r_2)^2} + C$$

3. 利用高斯函数的解析积分性质计算二次量子化系数：

$$f_{\alpha\beta} = \int \varphi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_i \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \right) \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$g_{\alpha\beta, \beta'\alpha'} = \int \int \varphi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{\beta'}(\mathbf{r}_2) \varphi_{\alpha'}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

^① <https://bse.pnl.gov/bse/portal>

代入考虑自旋的电子二次量子化形式的哈密顿量：

$$\hat{H} = \sum_{\alpha\beta,\sigma} f_{\alpha\beta} a_{\alpha,\sigma}^\dagger a_{\beta,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta',\sigma\sigma'} g_{\alpha\beta,\beta'\alpha'} a_{\alpha,\sigma}^\dagger a_{\beta,\sigma'}^\dagger a_{\beta',\sigma'} a_{\alpha',\sigma}$$

- 认为每个正则化的轨道为一个格点，则一共有 6 个格点。不加约束时，每个格点有 4 种可能的电子填充状态，于是将有 4^6 个基矢波函数。如果限制体系的电子总数为 N ，则受电子数守恒约束的基矢波函数将有 $C_{2 \times 6}^N$ 个。给定一个包含基态成分的初态波函数，将其写成 MPS 形式，将 \hat{H} 写成 MPO 的形式，运用 DMRG 的方法可以求得基态波函数和基态能量值^①。
- 调整氢原子间距得到不同的能量值，将能量值连线观察最低点对应的间距可以相当于弛豫地得到系统基态的氢原子间距：

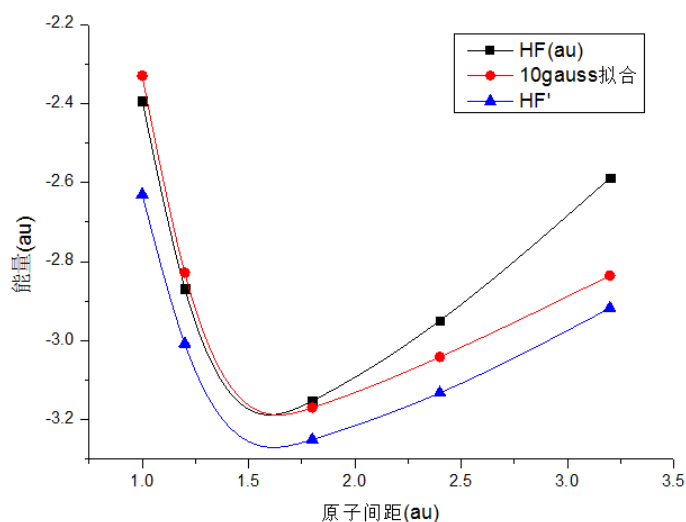


图 5.1 不同方法的能量-原子间距曲线比较

上图中黑线表示使用 Gaussian 软件的 Hartree-Fock 方法用 STO-3G 基组得到的结果，红线表示用同样的 STO-3G 基组 DMRG 计算的结果，蓝线表示使用 Gaussian 软件的 Hartree-Fock 方法用更高精度的 cc-PVTZ 基组计算得到的结果。可以看出在使用相同的基组时，曲线变化上二次量子化+DMRG 的方法得到的结果更精确。

- 利用我们之前介绍的粒子数密度分布的计算方法，我们也可以得到 6 个氢原子系统电子数密度分布的结果：

^① 具体代码实现可以参考 <http://itensor.org/index.html>

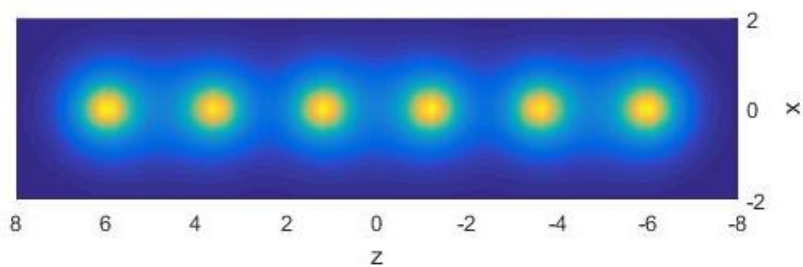


图 5.2 6 个氢原子链的电子密度分布

上图即为选取 $y=0$ 为截面的间距为 2.4 a.u. 的 6 个氢原子系统的电子数密度分布图，颜色亮的地方电子密度越高。如果我们对电子数密度数值做一个最大值截断，将数密度大于这个最大值的数改写为这个最大值，可以得到下面的分布图：

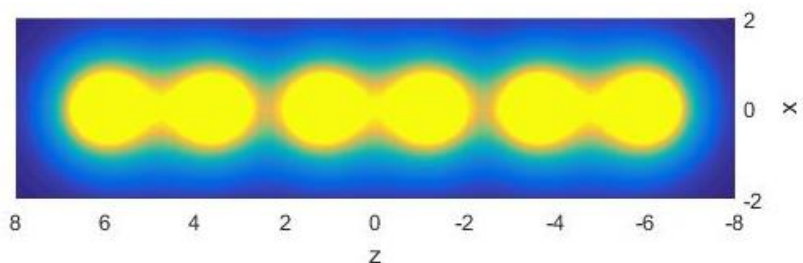


图 5.3 6 个氢原子链电子密度分布（存在最大值截断）

在这样处理之后的这张图上，就可以比较清楚地看出在间距为 2.4 a.u. 时氢原子已经有两两结合成氢分子的趋势了。

此外，选取不同的 Schmidt 正交归一化中心，得到的电子数密度分布图应该不会发生变化，通过这一点也可以验证我们对电子数密度的计算方法的正确性。

第六章 Cu-O-Cu 模型的计算

在这一章中，我们将介绍如何将内轨道电子近似掉，只考虑系统的价轨道电子的最简单的有效核近似的方法。并利用这一方法，在考虑 4×4 晶胞背景的库伦作用后，计算 Cu-O-Cu 三原子价轨道掺杂空穴系统的问题。并由此理解铜基高温超导母体 Cu-O 面的空穴分布情况，导出不掺杂或弱掺杂下的近似模型哈密顿量，从而为后面推广到一维链系统的计算做铺垫。

6.1 有效核近似

当两个原子轨道的主量子数不同时，它们的径向波函数也就不同，这时它们就属于不同的原子壳层。如 O 原子的 1S 轨道和 2S 轨道的主量子数分别为 1 和 2，由于径向波函数不同，它们距离原子核距离的平均值差别较大。于是，近似地看，内层的电子与原子核一并可以看成是一个带有效电荷量的点电荷对外层电子产生作用，这样处理后我们需要考虑的电子轨道数将大大减少。这种处理我们称它为有效核近似。

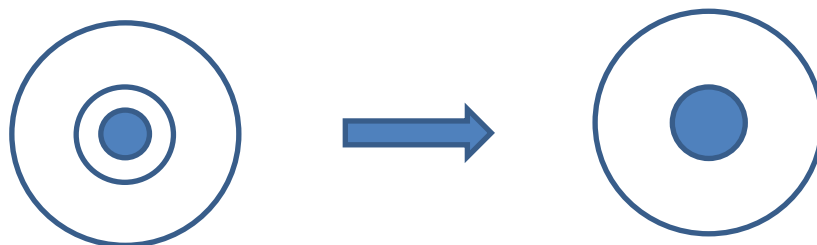


图 6.1 有效核近似示意

如上图，在考虑氧原子问题时，可以将第一壳层的 1S 电子和原子核一并看成是一个带有效电荷量的核。

我们可以借助单原子问题的求解来确定有效核所带的电荷量。例如对于 O 原子的有效核的电荷量计算，我们可以初步估一个值 6（氧原子电荷量 8 加 1S 电子电荷量 -2），用这个值计算第二壳层电子的能量，与第一壳层电子能量相加，之后和考虑 O 的所有轨道的全电子计算的结果对照，适当调大或调小有效核的电荷量进行拟合，最终得到和全电子计算能量近似相同的结果时，那个有效核的电荷量也就确定了。

比如, 在我们的问题中, 近似掉 O 原子的第一壳层和 Cu 原子的第一、第二壳层, 得到的 O 原子和 Cu 原子的有效核的电荷量分别为 6.45 和 20.0。

需要注意的是, 有效核近似的有效电荷量指的是该原子核与内层电子对该原子的外层电子的有效库伦作用, 而对其它原子的价电子的作用不能用同样的有效电荷量。其实, 对于其它原子的电子轨道, 由于距离我们近似处理的有效核已经比较远, 我们可以采用直接将原子核与内层电子的电荷量相加作为有效核电荷量的处理方式。比如对于其它原子中电子的影响, O 原子的有效核电荷量为 6, Cu 原子的有效核电荷量为 19。

6.2 Cu-O-Cu 系统的计算

回忆二次量子化形式的哈密顿量

$$\hat{H} = \sum_{\alpha\beta,\sigma} f_{\alpha\beta} a_{\alpha,\sigma}^\dagger a_{\beta,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta',\sigma\sigma'} g_{\alpha\beta,\beta'\alpha'} a_{\alpha,\sigma}^\dagger a_{\beta,\sigma'}^\dagger a_{\beta',\sigma'} a_{\alpha',\sigma}$$

前半部分为单电子受外场势能项和动能项, 后半部分为电子之间相互作用项。为了方便, 后面我们的讨论中将略去产生湮灭算符的自旋标记, 默认写成

$a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_{\beta'} a_{\alpha'}$ 这样的形式即表示中间两个算符的自旋相同, 外面两个算符的自旋相同。

下面我们将介绍在研究 Cu-O-Cu 系统中, 我们所采用的计算步骤。

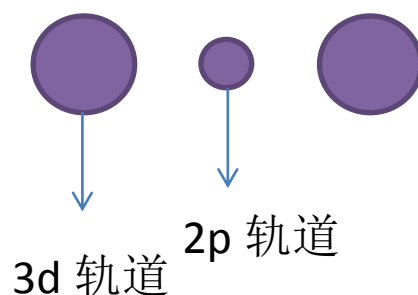


图 6.2 计算的体系示意

首先明确一下, 上图是我们考虑入计算的原子轨道, 即 Cu 的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道, 在将它们做正规化时, 选取的正交归一化顺序是左边 Cu 原子的 5 个正交的 3d 轨道、右边 Cu 原子的 5 个与左边 Cu 原子轨道近似正交的 3d 轨道、中间

O 原子的 2p 轨道，依次将新加入的轨道与前面的轨道做正交化、归一化。这样得到的正规化轨道与原子轨道形状相似，我们仍用原子轨道名称称呼它们。

1. 计算单个原胞内 Cu 原子（下图中间的圆圈）3d 轨道的能级项 $\epsilon d^\dagger d$ 系数 ϵ ：

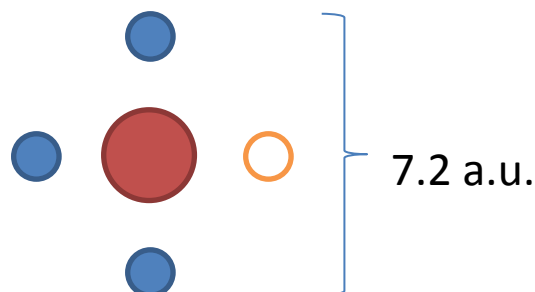


图 6.3 以铜原子为中心的单个原胞示意

上图即为计算的原胞，原胞的大小 7.2 a.u. 可以由 DFT 事先得到并取为常数。

计算方法是将中心 Cu 原子的有效核电荷量设为 20.0，将周围 O 原子的有效核电荷量设为 6，积分计算上下左三个氧原子的第二壳层 2s,2p 电子对中心 Cu 原子 3d 电子的库伦排斥作用 $\mu O^\dagger d^\dagger d O \rightarrow \mu d^\dagger d$ （认为 O 第二壳层全满）和单电子部分的能级项 $\epsilon d^\dagger d$ 系数，由于其它原子间作用较弱，将这两项系数相加作为目前计算的有效能级项系数。之所以没有考虑右边氧原子第二壳层电子的作用，是因为在最后计算的体系中将把这一氧原子包括在内。

2. 计算 4×4 的晶胞中该原胞外围背景的库伦作用对能级项系数的进一步修正：

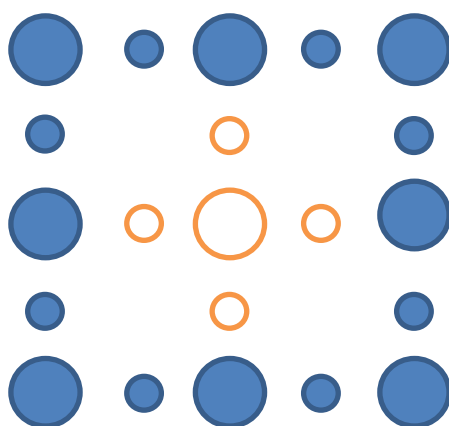


图 6.4 以铜原子为中心的 2×2 晶胞示意

上图为 2×2 晶胞的示意图，实际计算考虑的 4×4 晶胞将比这再大一圈。

计算方法是，取中心原胞中所有原子的有效核电荷量为 0，将外围 Cu 原子的有效核电荷量取为 2（失去两个电子），外围 O 原子的有效核电荷量取为 -2（得到两个电子），计算外围库伦作用背景对中心 Cu 原子的 3d 电子能级项系数的进一

步修正。

3. 计算以 O 原子为中心的单个原胞内 O 原子 2p 轨道的能级项 $\epsilon p^\dagger p$ 系数 ϵ 及跃迁项 $t d^\dagger O$ 系数 t :

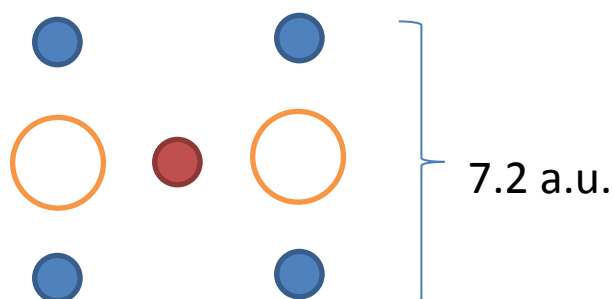


图 6.5 以氧原子为中心的单个原胞示意

上图为该原胞内原子的示意图，小圆圈代表氧原子，大圆圈代表铜原子。

计算时，设中心 O 原子的有效核电荷量为 6.45，其它 O 原子的有效核电荷量为 6，Cu 原子的有效核电荷量为 19，计算其它 O 原子的第二壳层 2s,2p 电子对中心 O 原子的 2p 轨道的库伦排斥作用 $\mu O^\dagger p^\dagger p O \rightarrow \mu p^\dagger p$ (其它 O 原子第二壳层全满) 和中心 O 原子 2p 轨道单电子部分的能级项 $\epsilon p^\dagger p$ 系数，两项求和作为目前 O 原子 2p 轨道的能级项系数。此外系数比较大的项还有 Cu-O 跃迁项，考虑左边 Cu 原子的 3d 轨道与中心 O 原子的 2p 轨道的库伦势跃迁项 $t d^\dagger O$ ，及周围原子电子的库伦作用对这一项的影响 $\tau X^\dagger d^\dagger O X \rightarrow \tau d^\dagger O$ ，求和计算目前的跃迁项系数。至于 Cu 原子上第三壳层电子的影响，将在最后的计算中考虑进去。

4. 计算 4×4 的晶胞中该原胞外围背景的库伦作用对能级项系数及跃迁项系数的进一步修正:

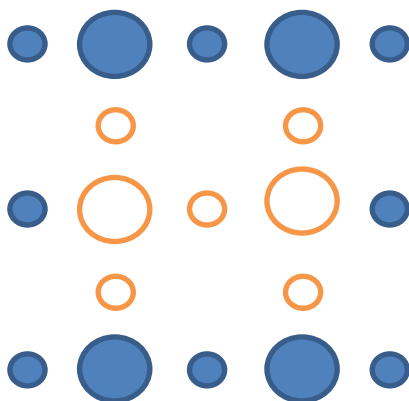


图 6.6 以氧原子为中心的 2×2 晶胞示意

上图为 2×2 晶胞的示意图，实际计算考虑的 4×4 晶胞将比这再大一圈。

与之前讨论的方法类似，取中心原胞中所有原子的有效核电荷量为 0，将外围 Cu 原子的有效核电荷量取为 2（失去两个电子），外围 O 原子的有效核电荷量取为 -2（得到两个电子），计算外围库伦作用背景对中心 O 原子的 2p 电子能级项系数和相邻 Cu-O 的 3d-2p 跃迁项系数的进一步修正。

5. 计算 Cu-O-Cu 体系中未考虑的 Cu 的 3s, 3p 轨道与 O 的 2s 轨道对所求轨道的能级项和跃迁项的影响：

系数足够大从而计入这一步计算的作用有：O 的 2s 轨道对 Cu 的 3d 轨道的库伦排斥作用对 Cu 的 3d 轨道能级项 $d^\dagger O_s^\dagger O_s d \rightarrow d^\dagger d$ 和跃迁项 $d^\dagger O_s^\dagger O_s p \rightarrow d^\dagger p$ 的贡献；Cu 的 3s, 3p 轨道对 Cu 的 3d 轨道的库伦排斥作用和交换吸引作用对 Cu 的 3d 轨道能级项 $d^\dagger s^\dagger s d \rightarrow d^\dagger d$, $d^\dagger s^\dagger d s \rightarrow -d^\dagger d$ （费米子交换 s^\dagger, d 反对易且 s 轨道全满）和跃迁项 $d^\dagger s^\dagger s p \rightarrow d^\dagger p$ 的贡献；O 的 2s 轨道对 O 的 2p 轨道的库伦排斥作用和交换吸引作用对 O 的 2p 轨道能级项 $p^\dagger O_s^\dagger O_s p \rightarrow p^\dagger p$, $p^\dagger O_s^\dagger p O_s \rightarrow -p^\dagger p$ 和跃迁项 $d^\dagger O_s^\dagger O_s p \rightarrow d^\dagger p$ 的贡献；Cu 的 3s, 3p 轨道对 O 的 2p 轨道的库伦排斥作用对 O 的 2p 轨道的能级项 $p^\dagger s^\dagger s p \rightarrow p^\dagger p$ 和跃迁项 $d^\dagger s^\dagger s p \rightarrow d^\dagger p$ 的贡献。

6. 计算 Cu-O-Cu 系统 Cu 的 3d 轨道与 O 的 2p 轨道的电子间相互作用：

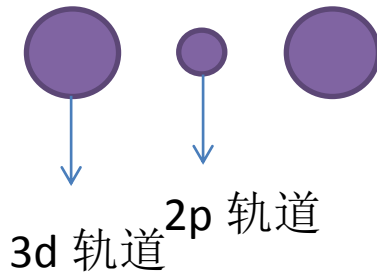


图 6.7 待计算体系的示意

系统示意如上图。前五步已经得到了只记及上图轨道的二次量子化哈密顿量中有效的单电子部分系数，这一步将求出电子间相互作用系数。只是要注意到，我们在计算 4×4 晶胞对 Cu 的 3d 轨道的能级项修正时，已经将右边的 Cu 原子直接近似成带 2 个电荷的有效核，在计算以 O 原子为中心的原胞中的跃迁作用时，也将右边的 Cu 的 3d 轨道的作用考虑进去了，因此在计算该系统的电子作用时，要扣除右边的 Cu 原子的 3d 轨道电子对左边 Cu 原子的库伦排斥和向中间 O 原子 2p 轨道的跃迁作用项系数，避免重复计算。当然也可以在之前有效单电子部分

系数的计算中不进行这部分计算而将这一部分归到电子间作用的计算中来。

7. 计算结果的讨论:

通过之前的计算,我们得到了二次量子化形式哈密顿量的所有系数,接下来将进行 DMRG 的计算对基态进行求解。这一部分的计算是程式化的,将不再具体讨论。在这里对计算的结果进行介绍:对未掺杂空穴(所有 Cu 原子失去两个电子,所有 O 原子得到两个电子)的 Cu-O-Cu 系统,空穴主要分布在 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道和 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道上,O 的 p_x 轨道也有分布,基态情况下两个 Cu 上空穴的自旋相反;多掺入一个空穴后,该系统的能量降低,掺入的空穴分布在 O 的 p_y 轨道上(认为 Cu-O-Cu 链所在的坐标为 x 坐标,Cu-O 面所在的平面为 x-y 平面);再多掺入空穴,能量将有所升高,掺入的两个空穴都将分布在 Cu 原子上,可以理解为是两个掺入的空穴相互排斥开造成的,下面我们想要延长计算的 Cu-O 链的长度,使之更接近于实际的 Cu-O 面体系,这就是下一章我们要讨论的内容了。

6.3 交换关联作用与非交换关联作用的讨论及模型哈密顿量的导出

在这一节里面，我们通过观察数值的计算结果，将原本二次量子化严格的哈密顿量进行简化，从而方便我们将它推广到更多原子组成的一维 Cu-O 链系统，进而为下一章研究掺入一定量空穴是否能够产生配对作铺垫。

为了方便，我们对 Cu 原子的 d 轨道进行编号， $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 分别用 d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 表示，氧原子 p_x, p_y, p_z 轨道分别用 p_1, p_2, p_3 表示，各算符的自旋不明显标出，默认按照公式(3.19)的标记顺序标记自旋。

首先我们给出忽略系数较小的项后，两个最近邻 Cu-O 相互作用的哈密顿量形式：

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \sum_{i=1}^5 \varepsilon_{d_i} d_i^\dagger d_i + \sum_{i=1}^3 \varepsilon_{p_i} p_i^\dagger p_i \\
 & + J_{d_1 p_1} (d_1^\dagger p_1 + p_1^\dagger d_1) + J_{d_2 p_1} (d_2^\dagger p_1 + p_1^\dagger d_2) + J_{d_3 p_2} (d_3^\dagger p_2 + p_2^\dagger d_3) \\
 & \quad + J_{d_4 p_3} (d_4^\dagger p_3 + p_3^\dagger d_4) \\
 & + \sum_{i=1}^5 \left(J_{d_1 p_1, i} (d_i^\dagger d_1^\dagger p_1 d_i + d_i^\dagger p_1^\dagger d_1 d_i) + J_{d_2 p_1, i} (d_i^\dagger d_2^\dagger p_1 d_i + d_i^\dagger p_1^\dagger d_2 d_i) \right. \\
 & \quad \left. + J_{d_3 p_2, i} (d_i^\dagger d_3^\dagger p_2 d_i + d_i^\dagger p_2^\dagger d_3 d_i) + J_{d_4 p_3, i} (d_i^\dagger d_4^\dagger p_3 d_i + d_i^\dagger p_3^\dagger d_4 d_i) \right) \\
 & + \sum_{i=1}^3 \left(U'_{d_1 p_1, i} (p_i^\dagger d_1^\dagger p_1 p_i + p_i^\dagger p_1^\dagger d_1 p_i) + J'_{d_2 p_1, i} (p_i^\dagger d_2^\dagger p_1 p_i + p_i^\dagger p_1^\dagger d_2 p_i) \right. \\
 & \quad \left. + J'_{d_3 p_2, i} (p_i^\dagger d_3^\dagger p_2 p_i + p_i^\dagger p_2^\dagger d_3 p_i) + J'_{d_4 p_3, i} (p_i^\dagger d_4^\dagger p_3 p_i + p_i^\dagger p_3^\dagger d_4 p_i) \right) \\
 & + \sum_{i=1}^5 U_{d_i} d_i^\dagger d_i^\dagger d_i d_i + \sum_{i=1}^3 U_{p_i} p_i^\dagger p_i^\dagger p_i p_i \\
 & + \sum_{i < j} U_{d_i d_j} d_j^\dagger d_i^\dagger d_i d_j + \sum_{i < j} U_{p_i p_j} p_j^\dagger p_i^\dagger p_i p_j + \sum_{i < j} U_{d_i p_j} d_j^\dagger p_i^\dagger p_i d_j
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i < j} C_{d_i d_j} (d_j^\dagger d_i^\dagger d_j d_i + d_i^\dagger d_j^\dagger d_i d_j + d_j^\dagger d_j^\dagger d_i d_i + d_i^\dagger d_i^\dagger d_j d_j) \\
& \quad + \sum_{i < j} C_{p_i p_j} (p_j^\dagger p_i^\dagger p_j p_i + p_i^\dagger p_j^\dagger p_i p_j + p_j^\dagger p_j^\dagger p_i p_i + p_i^\dagger p_i^\dagger p_j p_j) \\
& + N_1 (d_4^\dagger d_1^\dagger d_2 d_4 + d_4^\dagger d_2^\dagger d_1 d_4 + d_1^\dagger d_4^\dagger d_4 d_2 + d_2^\dagger d_4^\dagger d_4 d_1) \\
& \quad + N_2 (d_5^\dagger d_1^\dagger d_2 d_5 + d_5^\dagger d_2^\dagger d_1 d_5 + d_1^\dagger d_5^\dagger d_5 d_2 + d_2^\dagger d_5^\dagger d_5 d_1) \\
& + N_3 (d_2^\dagger d_1^\dagger d_4 d_4 + d_2^\dagger d_4^\dagger d_1 d_4 + d_4^\dagger d_1^\dagger d_4 d_2 + d_4^\dagger d_4^\dagger d_1 d_2 + d_1^\dagger d_2^\dagger d_4 d_4 + d_1^\dagger d_4^\dagger d_2 d_4 \\
& \quad + d_4^\dagger d_2^\dagger d_4 d_1 + d_4^\dagger d_4^\dagger d_2 d_1) \\
& + N_4 (d_2^\dagger d_1^\dagger d_5 d_5 + d_2^\dagger d_5^\dagger d_1 d_5 + d_5^\dagger d_1^\dagger d_5 d_2 + d_5^\dagger d_5^\dagger d_1 d_2 + d_1^\dagger d_2^\dagger d_5 d_5 + d_1^\dagger d_5^\dagger d_2 d_5 \\
& \quad + d_5^\dagger d_2^\dagger d_5 d_1 + d_5^\dagger d_5^\dagger d_2 d_1) \\
& + N_5 (d_3^\dagger d_1^\dagger d_4 d_5 + d_3^\dagger d_4^\dagger d_1 d_5 + d_5^\dagger d_1^\dagger d_4 d_3 + d_5^\dagger d_4^\dagger d_1 d_3 + d_1^\dagger d_3^\dagger d_5 d_4 + d_1^\dagger d_5^\dagger d_3 d_4 \\
& \quad + d_4^\dagger d_3^\dagger d_5 d_1 + d_4^\dagger d_5^\dagger d_3 d_1) \\
& + N_6 (d_3^\dagger d_1^\dagger d_5 d_4 + d_3^\dagger d_5^\dagger d_1 d_4 + d_4^\dagger d_1^\dagger d_5 d_3 + d_4^\dagger d_5^\dagger d_1 d_3 + d_1^\dagger d_3^\dagger d_4 d_5 + d_1^\dagger d_4^\dagger d_3 d_5 \\
& \quad + d_5^\dagger d_3^\dagger d_4 d_1 + d_5^\dagger d_4^\dagger d_3 d_1) \\
& + N_7 (d_3^\dagger d_2^\dagger d_5 d_4 + d_3^\dagger d_5^\dagger d_2 d_4 + d_4^\dagger d_2^\dagger d_5 d_3 + d_4^\dagger d_5^\dagger d_2 d_3 + d_2^\dagger d_3^\dagger d_4 d_5 + d_2^\dagger d_4^\dagger d_3 d_5 \\
& \quad + d_5^\dagger d_3^\dagger d_4 d_2 + d_5^\dagger d_4^\dagger d_3 d_2) \\
& + N_8 (d_4^\dagger d_2^\dagger d_3 d_5 + d_4^\dagger d_3^\dagger d_2 d_5 + d_5^\dagger d_2^\dagger d_3 d_4 + d_5^\dagger d_3^\dagger d_2 d_4 + d_2^\dagger d_4^\dagger d_5 d_3 + d_2^\dagger d_5^\dagger d_4 d_3 \\
& \quad + d_3^\dagger d_4^\dagger d_5 d_2 + d_3^\dagger d_5^\dagger d_4 d_2) \\
& + N_9 (d_5^\dagger d_2^\dagger d_4 d_3 + d_5^\dagger d_4^\dagger d_2 d_3 + d_3^\dagger d_2^\dagger d_4 d_5 + d_3^\dagger d_4^\dagger d_2 d_5 + d_2^\dagger d_5^\dagger d_3 d_4 + d_2^\dagger d_3^\dagger d_5 d_4 \\
& \quad + d_4^\dagger d_5^\dagger d_3 d_2 + d_4^\dagger d_3^\dagger d_5 d_2)
\end{aligned}$$

这些项看起来仍然相当冗长，我们将通过进一步讨论将其简化。

通过上一节的计算我们得出，在掺杂不太严重（Cu-O-Cu 三原子中掺入一个空穴或不掺空穴）时，Cu 原子的 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 轨道电子均为全满，而同一个 Cu 原子倾向于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道只有一个空穴占据，O 原子的 p_z 轨道电子为全满，而 p_x 轨

道几乎为全满。下面我们将哈密顿量约束在这个子空间中进行简化。

系数比较大、需要考虑的电子间作用项我们归类为：Cu 原子 3d 轨道的非交换关联作用，Cu 原子的 3d 轨道与 O 原子 2p 轨道的非交换关联作用，O 原子 2p 轨道的交换作用，轨道的库伦排斥作用。

Cu 原子 3d 轨道的非交换关联作用考虑如下（冒号后面是该项的积分系数）：

$$d_4^\dagger d_1^\dagger d_2 d_4: -0.023$$

$$d_5^\dagger d_1^\dagger d_2 d_5: 0.023$$

$$d_2^\dagger d_1^\dagger d_4 d_4: 0.012$$

$$d_2^\dagger d_1^\dagger d_5 d_5: -0.012$$

$$d_3^\dagger d_1^\dagger d_4 d_5: 0.020$$

$$d_3^\dagger d_1^\dagger d_5 d_4: -0.020$$

可以看出在 4、5 轨道和 1 轨道做积分时，由于 1 轨道 x, y 方向符号的差别，结果将差一个负号。而对于描述基态波函数的子空间 4、5 轨道全满的前提条件，这将使得这些项对简化哈密顿量的贡献为 0。

$$d_4^\dagger d_2^\dagger d_3 d_5: -0.023$$

$$d_5^\dagger d_2^\dagger d_4 d_3: 0.012$$

$$d_3^\dagger d_2^\dagger d_5 d_4: 0.012$$

此外，像上式的作用项中，3 轨道相对于 2 轨道的积分与 4、5 轨道相对 2 轨道的积分也相差一个负号。同样在描述基态的子空间中，该类作用项对简化哈密顿量的贡献也为 0。

至此我们看到了对足够大的积分系数对应的项，Cu 原子 3d 轨道的非交换关联作用对简化哈密顿量没有贡献。

Cu 原子的 3d 轨道与 O 原子 2p 轨道的非交换关联作用：

$$d_2^\dagger d_1^\dagger O_x d_2 \rightarrow d_1^\dagger O_x: 0.0106$$

$$d_3^\dagger d_1^\dagger O_x d_3 \rightarrow d_1^\dagger O_x: 0.0114$$

$$d_4^\dagger d_1^\dagger O_x d_4 \rightarrow d_1^\dagger O_x: 0.0089$$

$$d_5^\dagger d_1^\dagger O_x d_5 \rightarrow d_1^\dagger O_x: 0.0129$$

$$O_z^\dagger d_1^\dagger O_x O_z \rightarrow d_1^\dagger O_x: -0.0064$$

上式即简化为单电子作用中的跃迁项。

$$O_x^\dagger d_1^\dagger O_x O_x: -0.0086$$

$$O_y^\dagger d_1^\dagger O_x O_y: -0.0063$$

$$d_1^\dagger d_1^\dagger O_x d_1: 0.0123$$

上式作用将继续保留。或者简化为 $d_1^\dagger O_x$ 项，而前面的系数与相邻 O 的 p_x, p_y 轨道、

Cu 的 d_1 轨道上的电子数有关。我们采用了继续保留的做法。

Cu 原子的 3d 轨道与 O 原子 2p 轨道各自的交换作用：

$$d_1^\dagger d_1^\dagger d_3 d_3: 0.025$$

$$d_2^\dagger d_2^\dagger d_3 d_3: 0.052$$

$$d_3^\dagger d_3^\dagger d_4 d_4: 0.045$$

像上式中的作用项只有双产生或双湮灭算符，对任意波函数作用后要么为 0，要么不满足基态的 3、4、5 轨道全满子空间约束，于是这些作用项对基态贡献很小，将不出现在简化哈密顿量中。

$$d_3^\dagger d_1^\dagger d_3 d_1 \rightarrow -d_1^\dagger d_1: 0.025$$

像上式中的作用项，交换费米子算符后根据子空间约束得到的是对单电子算符项的等效吸引作用。

$$O_y^\dagger O_x^\dagger O_y O_x: 0.0412$$

$$O_x^\dagger O_x^\dagger O_y O_y: 0.0412$$

而对于上述作用项，我们依旧采取不做处理地保留的做法。

对于轨道的库伦排斥作用，除了全满或近似全满的轨道可以直接化成等效单电子项之外，其它作用我们全部保留。

通过以上的讨论，我们得到了在给定条件下简化的哈密顿量：

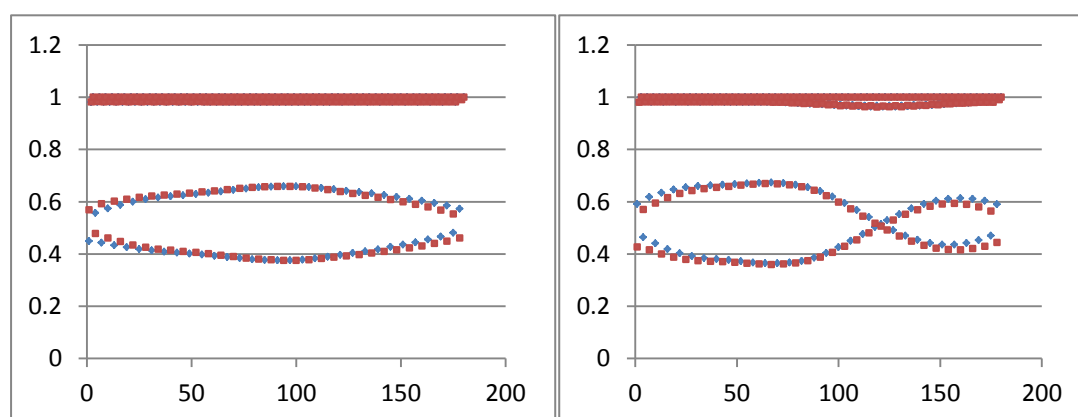
$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \varepsilon_{d_1} d_1^\dagger d_1 + \varepsilon_{p_1} p_1^\dagger p_1 + \varepsilon_{p_2} p_2^\dagger p_2 \\
& + J_{d_1 p_1} (d_1^\dagger p_1 + p_1^\dagger d_1) \\
& + J_{d_1 p_1, 1} (d_1^\dagger d_1^\dagger p_1 d_1 + d_1^\dagger p_1^\dagger d_1 d_1) \\
& + J'_{d_1 p_1, 1} (p_1^\dagger d_1^\dagger p_1 p_1 + p_1^\dagger p_1^\dagger d_1 p_1) + J'_{d_1 p_1, 2} (p_2^\dagger d_1^\dagger p_1 p_2 + p_2^\dagger p_1^\dagger d_1 p_2) \\
& + U_{d_1} d_1^\dagger d_1^\dagger d_1 d_1 + U_{p_1} p_1^\dagger p_1^\dagger p_1 p_1 + U_{p_2} p_2^\dagger p_2^\dagger p_2 p_2 \\
& + U_{p_1 p_2} p_2^\dagger p_1^\dagger p_1 p_2 + U_{d_1 p_1} d_1^\dagger p_1^\dagger p_1 d_1 + U_{d_1 p_2} d_1^\dagger p_2^\dagger p_2 d_1 \\
& + C_{p_1 p_2} (p_1^\dagger p_2^\dagger p_1 p_2 + p_2^\dagger p_1^\dagger p_2 p_1 + p_1^\dagger p_1^\dagger p_2 p_2 + p_2^\dagger p_2^\dagger p_1 p_1) \tag{6.1}
\end{aligned}$$

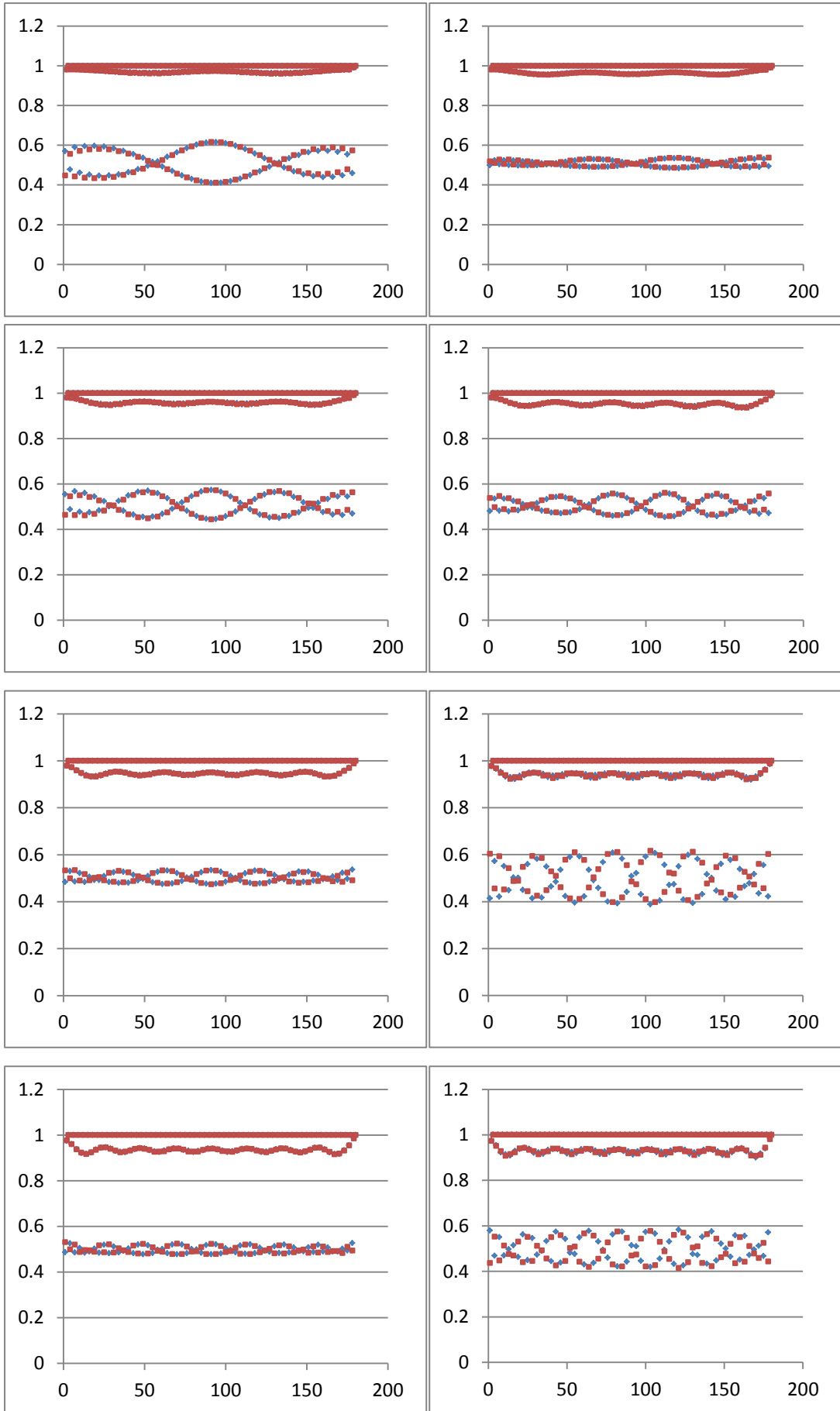
至此我们这一章的讨论全部完成，下一章我们将利用这一简化哈密顿量计算扩展后的 Cu-O 链系统。

第七章 一维 Cu-O 链模型的计算

这一章中，我们将利用之前导出的 Cu-O 最近邻二次量子化形式的哈密顿量，给出一条有限长的 Cu-O 链掺杂的计算结果。

1. 我们选取了 180 个格点，每个格点代表一个正规化的轨道，其中 1,2,3 格点分别代表第一个 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道、第一个 O 的 p_x, p_y 轨道，4,5,6 轨道代表第二个 Cu 和 O 的相应轨道，依此类推。选取开边界条件，因为周期边界条件的反铁磁体系在掺杂空穴时总会带来阻挫，这种阻挫在实际的一维系统中是不应该出现的。
2. 设置截断精度为 10^{-5} ，选取的 MPS 矩阵大小依次从最开始前 200 次 sweep 的 100 增大到最后第 600 次 sweep 的 1200，前 100 次 sweep 给予其矩阵元 10^{-4} 的噪声，以混入各种本征态波函数的成分，防止其因为不包含基态波函数的成分而收敛到激发态上去。选取的初始波函数远离基态，为两端格点填满空穴，中间格点填满电子的状态。
3. 以每个格点上填充自旋向上、向下的电子的平均数目为纵坐标，格点序号为横坐标做出从掺杂 0 个空穴到掺杂 13 个空穴的图像如下：





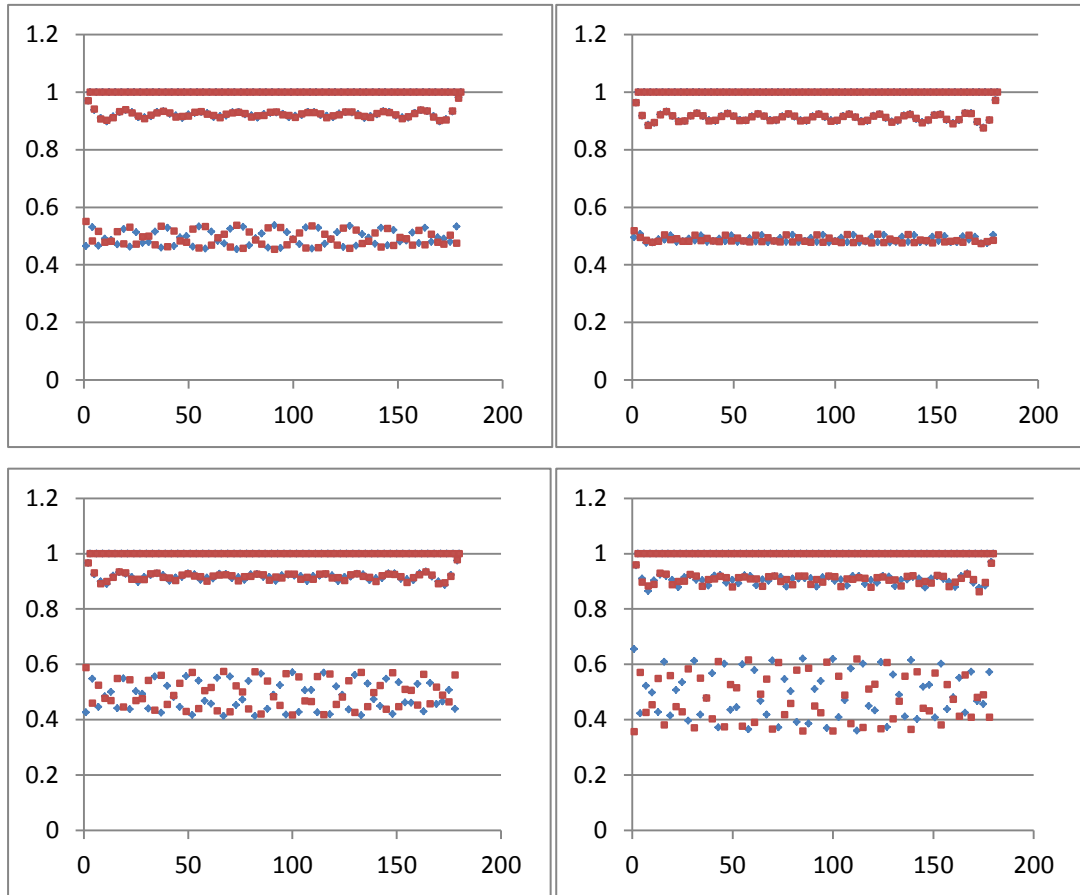


图 7.1 从掺杂 0 到掺杂 13 个空穴的结果

图中蓝点和红点分别标记不同的自旋，最上面的一条填充带为 O 的 p_y 轨道，可以看出它的不同自旋的电子的平均占据数均为 1，被全部填满。接近 p_y 轨道的是 O 的 p_x 轨道，可以看出掺入的空穴进入到 p_x 轨道并形成波包状分布，在未掺杂时它接近全满。最下面的一条填充带为 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，可以看出在未掺杂时除去边界处，它保持了反铁磁基态最近邻 Cu 所带电子自旋相反的形状，在掺入空穴后空穴的极大值点附近平均自旋没有最优取向，极小值点附近具有类似反铁磁基态的自旋取向结构。在掺杂较小时，掺入的空穴两侧 Cu 上电子的自旋取向倾向于和掺入空穴的自旋取向相同以保证 Cu 上电子向空穴的跃迁项有贡献使得能量最低。而掺杂较大时，掺入的两个空穴波函数存在交叠，其中一个空穴将有概率出现在另一个空穴的极大值点附近。

此外，通过观察可以得出结论：在掺杂比较少的时候，在空穴掺入极大值附近的四个 Cu 会出现 $\uparrow - \uparrow$ 或 $\downarrow - \downarrow$ 的平均结果；但是在大概掺杂达到 4 个空穴（掺入空穴比 Cu 约为 0.067）的时候，这个结构可能会变成 $\uparrow - \downarrow$ 或 $\downarrow - \uparrow$ ，并且随着空

穴的继续掺入，这样新出现的结构会变多。

对这几个结果计算两个 Cu 上的自旋关联 $\langle n_{i\uparrow}n_{j\uparrow} \rangle$, $\langle n_{i\uparrow}n_{j\downarrow} \rangle$, $\langle n_{i\downarrow}n_{j\uparrow} \rangle$, $\langle n_{i\downarrow}n_{j\downarrow} \rangle$ ，即在 i 和 j 格点同时发现两个自旋 $\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow$ 电子的概率。下一步我们将利用这里得到的关联值在一定假设的情况下反推局域的波函数。

如果假设掺入的 O 空穴自旋方向总是和相邻 Cu 上电子的自旋方向相同，未掺杂的 Cu 上电子保持最近邻相反排列，且每个 Cu 的轨道上均只有一个电子，则可以推算局域的波函数。下面以掺杂 3 和掺杂 7 为例进行说明（仅标出 Cu 上电子的自旋）：

掺杂 3 的 $\uparrow - \uparrow$ 的结构：

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle & \approx a|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + a|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \\ & + (b|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + c|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle) + (d|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + e|\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle) + (f|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + g|\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle) \end{aligned}$$

组合前面的系数使之与关联计算的数值结果自洽得到：

$$A = |a|^2 \approx 0.2108$$

$$B = |b|^2 \approx 0.1390$$

$$C = |c|^2 \approx 0.1373$$

$$D = |d|^2 \approx 0.0937$$

$$E = |e|^2 \approx 0.0727$$

$$F = |f|^2 \approx 0.0941$$

$$G = |g|^2 \approx 0.0727$$

掺杂 7 的 $\downarrow - \uparrow$ 结构：

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle & \approx a|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + a|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\ & + (b|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + c|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle) + (d|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + e|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle) \\ & + (f|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle + g|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle) \end{aligned}$$

如果不计入双掺杂项 $(f|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle + g|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle)$ ，则得到的结果不能自洽，说明在这个结构中双掺杂的作用不能忽略，最后的系数为：

$$A = |a|^2 \approx 0.2309$$

$$B = |b|^2 \approx 0.1302$$

$$C = |c|^2 \approx 0.1049$$

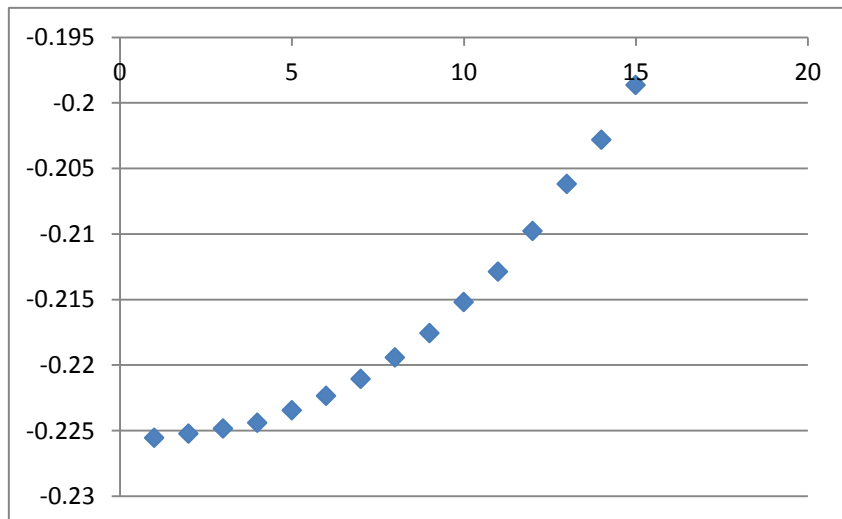
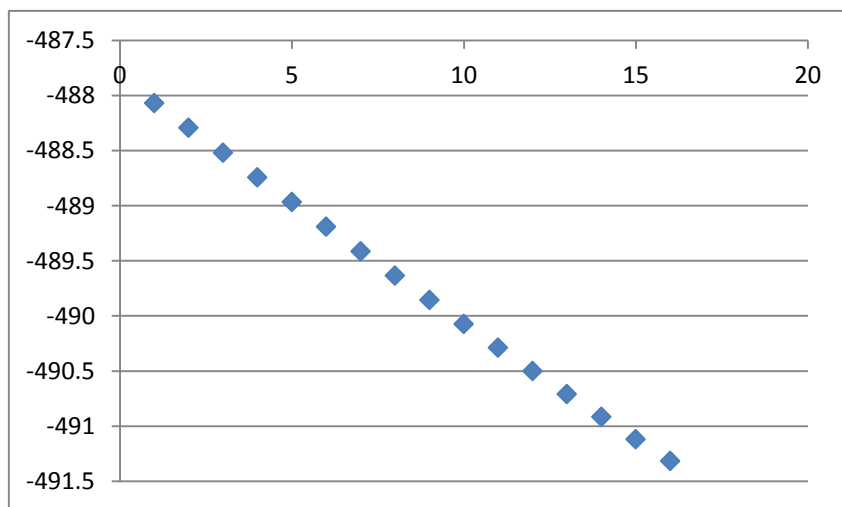
$$D = |d|^2 \approx 0.1302$$

$$E = |e|^2 \approx 0.1049$$

$$F = |f|^2 \approx 0.0281$$

$$G = |g|^2 \approx 0.0284$$

最后,我们又计算了在 59 个 Cu-O 单元中,系统能量随掺杂的变化($E(x) \sim x$),系统能量对掺杂的导数随掺杂的变化 ($E(x+1) - E(x) \sim x$), 系统能量对掺杂的二阶导数随掺杂的变化 ($E(x+1) + E(x-1) - 2E(x) \sim x$):



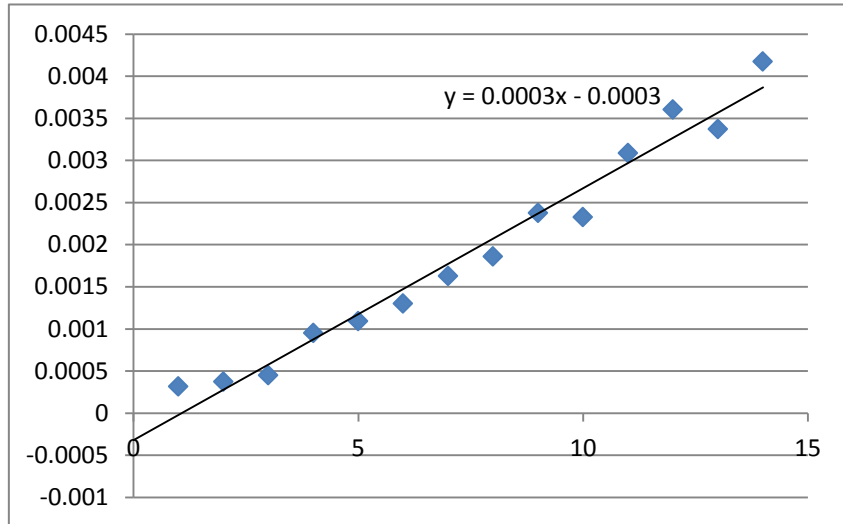


图 7.2 能量对掺杂空穴数的 0,1,2 阶导数

图中的横坐标代表掺杂空穴数，纵坐标代表系统能量或能量的导数（单位 a.u.）。

从图上看这个系统的能量与掺杂的变化大致满足三次方关系：

$$E(x) = E_0 - Ax + Bx^2 + Cx^3$$

其中 $|E_0| \gg |A| \gg |B| \sim |C|$

如果分析第三张图，可以得到 y 轴的截距 $B < 0$ 。能量表达式中的 E_0 项可以理解成无掺杂时母体系统的能量， $-Ax$ 项可以理解为掺入空穴与母体系统的平均作用。显然如果没有 Cx^3 项， $B < 0$ 的结果将意味着剩下的掺杂空穴间的相互作用应该是吸引作用，但是这里的 Cx^3 项将会把这一项的作用掩盖掉。下一步如果能对 Cx^3 项或者前面求得的局域基态波函数的产生原因有更深入的理解，将会对铜基超导配对的微观机理的图像的导出提供帮助。时间所限，本论文对该模型的讨论只能到此为止。

参考文献

- [1] Garnet Kin-Lic Chan and Sandeep Sharma, The density matrix renormalization group in quantum chemistry, *Annual Review of Physical Chemistry*, 2011, 62: 465~481.
- [2] Steven R. White and Richard L. Martin, Ab initio quantum chemistry using the density matrix renormalization group, *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110: 4127~4130.
- [3] 曾谨言. 量子力学 (卷二). 北京: 科学出版社, 2014, 144~162.
- [4] <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.
- [5] Ulrich Schollwock, The density-matrix renormalization group in the age of matrix product states. *Annals of Physics*, 2011, 326: 96~192.
- [6] <http://itensor.org/index.html>.
- [7] G. Evenbly and G. Vidal, Tensor network states and geometry, *Journal of Statistical Physics*, 2011, 145: 891~918.
- [8] E. M. Stoudenmire, Lucas O. Wagner, Steven R. White *et al*, One-dimensional continuum electronic structure with the density-matrix renormalization group and its implications for density-functional theory, *Phys. Rev. Lett.*, 109, 056402.
- [9] Gregory M. Crosswhite, A. C. Doherty, and Guifre Vidal, Applying matrix product operators to model systems with long-range interactions, *Phys. Rev. B*, 78, 035116.
- [10] B. Pirvu, V. Murg, J. I. Cirac, and F. Verstraete, Matrix product operator representations, *New J. Phys.*, 12, 025012.
- [11] Garnet Kin-Lic Chan, Anna Keselman, Naoki Nakatani *et al*, Matrix product operators, matrix product states, and ab initio density matrix renormalization group algorithms, *The Journal of Chemical Physics*, 145, 014102.
- [12] Thom H. Dunning Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. the atoms boron through neon and hydrogen, *The Journal of Chemical Physics*, 1989, 90: 1007~1023.
- [13] E. Miles Stoudenmire and Steven R. White, Sliced Basis Density Matrix Renormalization Group for Electronic Structure, *Phys. Rev. Lett.*, 119, 046401.
- [14] Gregory M. Crosswhite and Dave Bacon, Finite automata for caching in matrix product algorithms, *Phys. Rev. A*, 78, 012356.
- [15] M. Sigrist, T. M. Rice, and F. C. Zhang, Superconductivity in a quasi-one-dimensional spin liquid, *Phys. Rev. B*, 49, 12058.

致 谢

这篇文章中的工作最早开始于一年半以前,如果说取得了一些有意义的结果,首先要感谢给予我研究方向上指引的胡江平老师。那时还没上过量子力学课的我来到老师的组里实习,胡老师就交给了我一个3格点带有阻挫的1/2自旋海森堡反铁磁模型去解,没两天我照着书上计算自旋耦合的样子照猫画虎地给出了解析解,胡老师很高兴地表扬了我一番,让我试着能不能算一算更大的系统。更大系统的耦合没那么简单了,又要多谢曾进峰师兄教会了我用矩阵表示对角化的方法,一周后我写了个程序可以用精确对角化的方法计算任意耦合的1/2自旋海森堡反铁磁模型,计算能力的限制仅在于对高维矩阵计算机的内存不足。这时胡老师告诉我,有一种密度矩阵重整化群的方法比较精确地求解这一问题,这便是这篇文章的肇始了。学会写DMRG代码之后的那个寒假,胡老师让我继续算算看氢原子排成一维链的系统,为了求解实际体系,我又学习了量子化学和二次量子化的知识,用C++编了一套计算任意有限大化学体系二次量子化系数的代码,把这一问题顺利解决,从而走到了最后计算有实际意义的Cu-O链模型这一步。因而胡老师是这篇论文方向的指路人,每一步循序渐进的指导才使得这篇文章得以完成。

其次,我要感谢胡老师组里的曾进峰、勒聪聪、秦盛山、杨哲森、张志城、董陈潇等各位师兄,是因为你们耐心的指点,我才能快速地入门量子力学体系的计算。能在南开的量子力学课程以及后来的高等量子力学课程中取得满分的成绩,你们的指点功不可没。我要感谢南开的黄淼、刘权、赵文斌等同学与我有意义的讨论,文章中很多美妙的想法都是在这样的讨论中迸发出来的。我还要感谢在完成这篇文章时,跟我一起在物理所工作的南开同学李阳、魏浩然、蒋睿阳。你们把宿舍空的床位让给我暂住,晚上回去和你们聊聊每天的工作也让这段时间成为一段美好的回忆。

同样,我要感谢校内指导我的金亮老师。他讲授的高等量子力学课程也使我收获颇多,为这篇论文的写作做好基础知识的储备。

我最要感谢的是我的父母,你们含辛茹苦将我抚育成人,教给我做人做事的道理。我走上学物理这条道路,能在物理所完成这篇文章,全靠父母在我背后默默地支持和付出。虽然今年没能如愿出国继续深造,但我会坚持在自己选择的路上走下去,用行动回报你们的付出。