

Квантовохимическое описание атомов и молекул (2)

Иван Федянин

ВХК РАН

2020-04-30

Орбиталь – одноэлектронная волновая функция:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

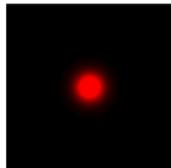
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - V(\mathbf{r})$$

Например, в атоме H:

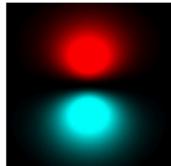
$$\hat{H}R_{n\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \phi) = ER_{n\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

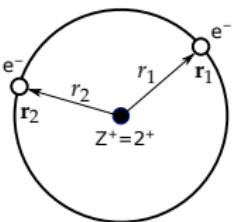
$$R_{10} = 2e^{-r} \quad Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \Rightarrow 1s \quad \Rightarrow 1s$$



$$R_{21} = \frac{r}{2\sqrt{6}} e^{-r/2} \quad Y_1^0 = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \quad \Rightarrow 2p_z$$



Многоэлектронный атом: (He)



$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

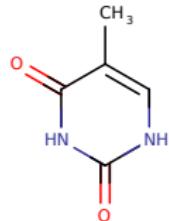
$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 \right) - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{2e}{r_1} + \frac{2e}{r_2} \right) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad | \quad (1)$$

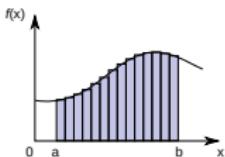
Аналитически не решается... 

$$E = \frac{\langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle}{\langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle}$$

$$= \frac{\int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$



Интегрирование по $3N$ переменным: сложность растёт как p^{3N}
(p — число точек численного интегрирования)



для $p = 10$ и $N = 66$ (тимин) нужно минимум 1×10^{198} операций 😱

Произведение Хартри

Если частицы не взаимодействуют, то многочастичная волновая функция — произведение одночастичных:

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\cdots\psi(\mathbf{r}_N)$$

«произведение Хартри» [“Hartree product”].

Тогда

$$|\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = |\psi(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi(\mathbf{r}_2)|^2 \cdots |\psi(\mathbf{r}_N)|^2$$

Для полной системы вероятность того, что частица 1 находится в (окрестности) g_1 , частица 2 в g_2 и т.д. равна произведению вероятностей для невзаимодействующих частиц.

$$\int |\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \int |\psi(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 \int |\psi(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots \int |\psi(\mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_N = 1$$

Это приближение к реальности, но не совсем точное... 😐

Спин-орбитали

Спин-орбиталь: (χ) пространственная часть (ψ) + спиновая часть (α, β)

$\alpha(\omega) \equiv \alpha, \beta(\omega) \equiv \beta$ – псевдофункции (ω – псевдопеременная):

Над ними есть правила проведения фрифметических операций и интегрирования, но аналитического вида они не имеют.

$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega) \equiv \psi_1(\mathbf{r})\alpha$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\beta(\omega) \equiv \psi_1(\mathbf{r})\beta$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\beta(\omega) \equiv \psi_1(\mathbf{r})\beta$$

• • •

$$\chi_8(\mathbf{x}) = \psi_4(\mathbf{r})\beta(\omega) \equiv \psi_4(\mathbf{r})\beta$$

$\alpha : m_s = +1/2$ («спин проекция спина вверх»)

$\beta : m_s = -1/2$ («спин проекция спина вниз»)

N пространственных орбиталей $\Rightarrow 2N$ спин орбиталей

$$|\chi_8(\mathbf{x})\rangle = |\psi_4(\mathbf{r})\rangle |\downarrow\rangle$$

В произведении Хартри нарушаются два принципа:

- #### • Неразличимости частиц

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = |\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)|^2$$

- Антисимметричности волновой функции для фермионов (частиц со спином $1/2, 3/2, 5/2$)

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 1s(\mathbf{x}_1)2p_z(\mathbf{x}_2)$$



$$\mathbf{0} = \{0, 0, 0, \uparrow\} \quad \mathbf{c}_1 = \{0, 0, 1, \uparrow\}$$

1s

$$\Psi(\mathbf{0}, \mathbf{c}_1) = 1s(\mathbf{0})2p_z(\mathbf{c}_1) \neq 0$$



$$\Psi(\mathbf{c}_1, \mathbf{0}) = 1s(\mathbf{c}_1)2p_z(\mathbf{0}) = 0$$

2p_z

Чтобы сделать частицы неразличимыми, можно взять линейную комбинацию функций:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\underbrace{\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)}_A \pm \underbrace{\chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)}_B]$$

Тогда замена $\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2$ приведёт к замене $A \leftrightarrow B$

Квадрат функции не поменяется!

- «+»: симметричная функция — для бозонов
- «-»: антисимметрическая функция — для фермионов

Слайдеровский детерминант

Обобщение на N электронов:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2)$$

часто используется сокращённая запись в виде вектора:

$$\Psi = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle$$

или вообще

$$\Psi = |12\dots N\rangle$$

- Поменяв строки \rightarrow поменяем координаты \rightarrow поменяем знак (свойство детерминанта !).
- Сделаем две одинаковые орбитали \rightarrow детерминант $\Rightarrow 0 \leftarrow$ принцип запрета Паули.

$$\begin{aligned}\hat{H} |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\rangle &= E |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\rangle \\ |\Psi\rangle &= |\chi_1 \chi_2\rangle \\ E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle\end{aligned}$$

$$\hat{H}[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)] = E[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)]$$

$$E = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 [\chi_1^*(x_1)\chi_2^*(x_2) - \chi_1^*(x_2)\chi_2^*(x_1)] \hat{H}[\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)] \quad (3)$$

Множитель $1/2$ берётся из возвведения в квадрат коэффициента перед детерминантом.
Перемножив, получаем сумму интегралов:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \hat{H} \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
 & \quad \frac{1}{2} \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \hat{H} \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
 & \quad \frac{1}{2} \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_2) \chi_2^*(\mathbf{x}_1) \hat{H} \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \\
 & \quad \frac{1}{2} \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_2) \chi_2^*(\mathbf{x}_1) \hat{H} \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$2E = \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{H} | \chi_1 \chi_2 \rangle - \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{H} | \chi_2 \chi_1 \rangle - \langle \chi_2 \chi_1 | \hat{H} | \chi_1 \chi_2 \rangle + \langle \chi_2 \chi_1 | \hat{H} | \chi_2 \chi_1 \rangle$$

В записи последнего типа порядок функций имеет значение: n -я функция в записи зависит от переменной x_n

$$2E = \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{H} | \chi_1 \chi_2 \rangle - \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{H} | \chi_2 \chi_1 \rangle - \langle \chi_2 \chi_1 | \hat{H} | \chi_1 \chi_2 \rangle + \langle \chi_2 \chi_1 | \hat{H} | \chi_2 \chi_1 \rangle$$

Гамильтониан записывается в виде:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_i \sum_j \hat{v}(i, j)$$

где

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$$

$$\hat{v}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

И ещё

$$\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1$$

$$\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = 0$$

$$2E[\hat{h}(1)] = \langle \chi_1 \chi_2 | \hat{h}(1) | \chi_1 \chi_2 \rangle - \underbrace{\langle \chi_1 \chi_2 | \hat{h}(1) | \chi_2 \chi_1 \rangle}_0 - \underbrace{\langle \chi_2 \chi_1 | \hat{h}(1) | \chi_1 \chi_2 \rangle}_0 + \langle \chi_2 \chi_1 | \hat{h}(1) | \chi_2 \chi_1 \rangle$$

$$E[\hat{h}(1)] = \frac{1}{2} \langle \chi_1 | \hat{h}(1) | \chi_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \chi_2 | \hat{h}(1) | \chi_2 \rangle$$

$$E[\hat{h}(2)] = \frac{1}{2} \langle \textcolor{blue}{x}_1 | \hat{h}(1) | \textcolor{blue}{x}_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \textcolor{blue}{x}_2 | \hat{h}(1) | \textcolor{blue}{x}_2 \rangle$$

Или в сумме

$$E[\hat{h}] = \langle \textcolor{blue}{x_1} | \hat{h}(1) | \textcolor{blue}{x_1} \rangle + \langle \textcolor{green}{x_2} | \hat{h}(1) | \textcolor{green}{x_2} \rangle = \sum_{i=1}^2 \langle x_i | \hat{h} | x_i \rangle = \sum_{i=1}^2 \langle i | \hat{h} | i \rangle \quad (5)$$

$$\hat{v}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

Т. к. в $\hat{v}(1, 2)$ нет дифференцирования, функции можно группировать произвольно (не забывая про условные обозначения!)

$$2E[\hat{v}(1, 2)] = \underbrace{\langle \chi_1 \chi_2 | \hat{v}(1, 2) | \chi_1 \chi_2 \rangle}_{\text{A}} - \underbrace{\langle \chi_1 \chi_2 | \hat{v}(1, 2) | \chi_2 \chi_1 \rangle}_{\text{B}} - \underbrace{\langle \chi_2 \chi_1 | \hat{v}(1, 2) | \chi_1 \chi_2 \rangle}_{\text{B}} + \underbrace{\langle \chi_2 \chi_1 | \hat{v}(1, 2) | \chi_2 \chi_1 \rangle}_{\text{A}}$$

$$\begin{aligned} E[\hat{v}(1, 2)] &= \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_1(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &\quad - \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_2(\mathbf{x}_1) \chi_1(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= [11|22] - [12|21] \end{aligned}$$

В общем случае при $N > 2$

$$E[\hat{v}(i, j)] = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N ([ii|jj] - [ij|ji]) \quad (6)$$

$$[ii|ji] \equiv \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_2^*(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \text{кулоновский интеграл}$$

классическое отталкивание электронов друг от друга
 «+»: дестабилизирует систему

$$[ij|ji] = \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_2^*(\mathbf{x}_2)\chi_1(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \text{обменный интеграл}$$

нет классического аналога
 «-»: стабилизирует систему

Но у электрона **ещё есть спин!**

Каждой пространственной орбитали $|\varphi\rangle \equiv \varphi(\mathbf{r})$ соответствуют две спин-орбитали

$$\chi_1(\mathbf{x}) = |\varphi\rangle |\uparrow\rangle \equiv |\varphi\alpha\rangle \equiv \varphi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \equiv \varphi(\mathbf{r})\alpha$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) = |\varphi\rangle |\downarrow\rangle \equiv |\varphi\beta\rangle \equiv \varphi(\mathbf{r})\beta(\omega) \equiv \varphi(\mathbf{r})\beta$$

Вспомним, что

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1$$

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0$$

В выражении

$$E[\hat{h}] = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle \quad (1)$$

это ничего не меняет, т. к. интегрирование идёт по одной и той же орбитали.
Т. е. поскольку, например,

$$\langle \alpha \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \alpha \rangle = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle$$

Оно преобразуется в

$$E[\hat{h}] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle \equiv 2 \sum_{i=1}^{N/2} (i | \hat{h} | i) \equiv 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} \quad (7)$$

Кулоновский интеграл преобразуется в

$$\begin{aligned}
 [ii|jj] &\equiv \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_2^*(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
 &= \int [\varphi_1^*(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\varphi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_2^*(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_1 d\omega_2 \\
 &= \int [\varphi_1^*(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_2^*(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &\equiv (ii|jj) \equiv J_{ij}
 \end{aligned}$$

Для обменного есть два варианта: если у электронов совпадает спин

$$\begin{aligned}
 [ij|ji] &\equiv \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \chi_1(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
 &= \int [\varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \varphi_2(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_2^*(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \varphi_1(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_1 d\omega_2 \\
 &= \int [\varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_2^*(\mathbf{r}_2) \varphi_1(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &\equiv (ij|ji) \equiv K_{ij}
 \end{aligned}$$

А если не совпадает

$$\begin{aligned}
 [ij|ji] &\equiv \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \chi_1(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
 &= \int [\varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \varphi_2(\mathbf{r}_1) \beta(\omega_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_2^*(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) \varphi_1(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_1 d\omega_2 \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Таким образом, вклад обменных интегралов (стабилизирующий!) — только для электронов с одним направлением спина.

Суммируя,

$$E = 2 \sum_i^{N/2} (i|\hat{h}|i) + \sum_i^{N/2} \sum_{j>i}^{N/2} \left((ii|jj) - \frac{1}{2} (ij|ji) \right) \quad (8)$$

Или

$$E = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Примеры

$$|1s \uparrow\rangle \equiv 1 \quad |1s \downarrow\rangle \equiv \bar{1} \quad |2s \uparrow\rangle \equiv 2$$

- Атом He, в основном состоянии:

$$E = (1|\hat{h}|1) + (\bar{1}|\hat{h}|\bar{1}) + (1\bar{1}|\bar{1}\bar{1}) = 2(1|\hat{h}|1) + (1\bar{1}|\bar{1}\bar{1}) = 2h_{11} + J_{1\bar{1}}$$

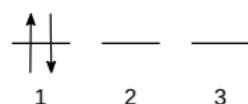
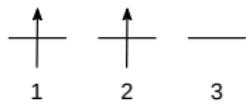
Нет обменного вклада!

- Атом Li, в основном состоянии:

$$\begin{aligned} E &= (1|\hat{h}|1) + (\bar{1}|\hat{h}|\bar{1}) + (2|\hat{h}|2) + (11|\bar{1}\bar{1}) + (1\bar{1}|2\bar{2}) + (\bar{1}\bar{1}|22) - (12|21) = \\ &= h_{11} + h_{\bar{1}\bar{1}} + h_{22} + J_{1\bar{1}} + J_{12} + J_{\bar{1}2} - K_{12} \end{aligned}$$

Правило Хунда

Если рассмотреть вклад только от p-орбиталей:



$$E_p = h_{11} + h_{22} + J_{12} - \underline{K_{12}}$$

$$E_p = h_{1\bar{1}} + h_{1\bar{1}} + J_{1\bar{1}}$$

Одноэлектронные орбитали: $\{\chi_i(\mathbf{x})\}$

$$\hat{t}_i |\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle$$

Для каждой одноэлектронной орбитали нужен свой оператор:

$$\hat{f}_i(\mathbf{x}_1) = \hat{h}_i(\mathbf{x}_1) + \sum_{j \neq i} \left(\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \right)$$

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1)$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_j(\mathbf{x}_1)$$

Чтобы оператор не зависел от орбитали, ограничение ($i \neq j$) убирают, и оператор Фока записывается в виде:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = \sum_j \left(\hat{h}_j(\mathbf{x}_1) + \hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \right)$$

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_j \left(\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \right)$$

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \hat{v}^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1) \quad (9)$$

$$\hat{t} |\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle \quad (10)$$

Если каждая из спин-орбиталей представляется в виде линейеной комбинации базисных функций

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{i\mu} \tilde{\chi}_\mu$$

$$\hat{t} \left(\sum_{\mu=1}^K c_{i\mu} \tilde{\chi}_\mu \right) = \varepsilon_i \left(\sum_{\mu=1}^K c_{i\mu} \tilde{\chi}_\mu \right)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\left(\sum_\mu c_{i\mu} \tilde{\chi}_\mu^* \right) \hat{t} \left(\sum_\nu c_{i\nu} \tilde{\chi}_\nu^* \right)}{\left(\sum_\mu c_{i\mu} \tilde{\chi}_\mu^* \right) \left(\sum_\nu c_{i\nu} \tilde{\chi}_\nu^* \right)}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \tilde{\chi}_\mu^*(\mathbf{x}) \tilde{\chi}_\nu(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

$$F_{\mu\nu} = \int \tilde{\chi}_\mu^*(\mathbf{x}) \hat{t} \tilde{\chi}_\nu(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

FC = **SC** ε

(11)

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \tilde{\chi}_\mu$$

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$$

(1)

$$S_{\mu\nu} = \int \tilde{\chi}_\mu^*(\mathbf{x}) \tilde{\chi}_\nu(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

$$F_{\mu\nu} = \int \tilde{\chi}_\mu^*(\mathbf{x}) \hat{f} \tilde{\chi}_\nu(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1\nu} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2\nu} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{\mu 1} & c_{\mu 2} & \cdots & c_{\mu\nu} \end{pmatrix}$$

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N/2} \left(2\hat{J}_i(\mathbf{r}) - \hat{K}_i(\mathbf{r}) \right)$$

$$\hat{f}_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{i=1}^{N/2} \left(2(\mu\nu|ii) - (\mu i|i\nu) \right)$$

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^K c_{\mu i} \tilde{\varphi}_{\mu}$$

$$\begin{aligned} \hat{f}_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} (2[\mu\nu|\lambda\sigma] - [\mu\sigma|\lambda\nu]) \\ &= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K D_{\sigma\lambda} \left([\mu\nu|\lambda\sigma] - \frac{1}{2} [\mu\sigma|\lambda\nu] \right) \end{aligned}$$

Матрица плотности (порядков связей)

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^K c_{\mu i} \tilde{\varphi}_{\mu}$$

$$\mathbf{D} = \sum_{i=1}^{N/2} \begin{pmatrix} c_1^* c_1 & c_1 c_2 & \dots & c_1^* c_K \\ c_2^* c_1 & c_2 c_2 & \dots & c_2^* c_K \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_K^* c_1 & c_K c_2 & \dots & c_K^* c_K \end{pmatrix}$$

Алгоритм расчёта методом HF (1)

1. Молекула и базисный набор

- Для молекулы/атома: положение атомов (центров базисных функций) и *мультиплетность*
- Базисные наборы: МО-ЛКАО, рассмотрены далее

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^K c_{\mu i} \tilde{\varphi}_{\mu}$$

2. Матрица перекрывания **S**

$$S_{\mu\nu} = \int \tilde{\varphi}_{\mu}^{*}(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

- Элементы **S** не зависят от коэффициентов c_{μ} и могут быть рассчитаны один раз

3. Выбор начальных коэффициентов $\{c_{\mu i}\}$

- Это коэффициенты при *атомных орбиталях*. По сути, для заданного базиса именно они определяют все свойства.
- Начальные значения: единичные (не очень хорошо), атомные (для молекул), из полуэмпирических правил, и т. д.
- С использованием $\{c_{\mu}\}$ формируются матрицы **C** и **D**



Алгоритм расчёта методом HF (2)

4. Расчёт матрицы Фока F (фокиана)

$$f_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K D_{\sigma\lambda} \left([\mu\nu|\lambda\sigma] - \frac{1}{2} [\mu\sigma|\lambda\nu] \right)$$

- Помимо матрицы плотности, для F нужно посчитать интегралы $h_{\mu\nu}$, $[\mu\nu|\lambda\sigma]$ и $[\mu\sigma|\lambda\nu]$.
- Интегралы не зависят от $\{c_{\mu i}\}$ и могут быть вычислены один раз.
Но (!) при большом N (число электронов/орбиталей) и K (число базисных функций) их количество становится очень большим!
Поэтому:

- $h_{\mu\nu}$ сохраняются всегда (их мало)
- четырёхцентровые интегралы хранятся в оперативной памяти (“in-core”) — очень редко, но очень быстро!
- четырёхцентровые интегралы хранятся на диске — диски медленные, шины обмена данных медленные, используется редко
- четырёхцентровые интегралы перерасчитываются, когда надо (“direct”) — чаще всего



Алгоритм расчёта методом HF (3)

5. Решение уравнения $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$

- Задача на псевдо-собственные значения (потому что \mathbf{C} – матрица)
- Решается (совместной) диагонализацией матриц
- Решение – \mathbf{C} , или набор коэффициентов $\{c_{\mu i}\}$ для каждой из MO и ε – энергия орбиталей

6. Сходимость процесса SCF

- Определяется изменением $\{c_{\mu i}\}$ и ε
- Не всегда достигается напрямую и требует специальных алгоритмов (damping factors, mixing, level shifting, DIIS, и т. д.)



Алгоритм расчёта методом HF (4)

7. Свойства

- Орбитальные энергии (\approx потенциал ионизации и средство к электрону)
- Полная энергия (для сопоставления с другими системами)
 ε_i Не суммируются в E_{HF} !

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$E = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$E = \sum_i^{N/2} (h_{ii} + \varepsilon_{ii})$$

- Волновая функция: орбитали, электронная плотность, свойства (дипольный момент, электростатический потенциал, поляризуемость, ...)



Ограничения и преимущества метода HF

- + Правильно и математически точно (в пределах базисного набора) вычисляется обменный вклад в энергию
- - Масштабируется «всего» как N^4 от числа орбиталей
- – Полностью игнорируется электронная корреляция: нет дисперсионных взаимодействий