

Hartree-Fockovy rovnice

Hartree-Fockovy rovnice

Hartree-Fockova teorie je jednodeterminantová teorie. Mnohaelektronová funkce je předpokládána ve tvaru jednoho Slaterova determinantu. Tím je nejjednodušším způsobem respektován požadavek antisymetrie. Pro základní stav N elektronů:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle$$
$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

Variační princip \Rightarrow nejlepší spinorbitaly jsou ty, které minimalizují elektronovou energii $E\{\chi_a\}$. Zároveň ale splňují ortonormalitu.

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$$

Abychom mohli odvodit HF rovnice, zavedeme funkcionál $L[\{\chi_a\}]$

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab})$$

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab})$$

E_0 ... střední hodnota základního stavu

ε_{ab} ... Lagrangeův multiplikátor

V minimu, pro první variaci L : $\delta L = 0$

Rozepsání variací lze získat rovnicí:

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N J_b(1) - K_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \chi_b(1), \quad \text{pro } a = 1, 2, \dots, N$$

výraz v hranaté závorce definujeme jako Fockův operátor: $f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} |\chi_b\rangle$

Kanonické HF rovnice

Mějme nový set spinorbitalů $\{\chi'_a\}$, který je s původním spojený unitární transformací:

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}$$

UNITÁRNÍ transformace: $U^+ = U^{-1}$

$$U^+U = 1 \quad \Rightarrow \quad \det(U) = e^{i\phi}$$

$$|\Psi'_0\rangle = \det(U)|\Psi_0\rangle$$

Lze dokázat, že suma coulombických i výměnných operátorů je invariantní vůči jakékoliv unitární transformaci. Totéž platí pro Fockův operátor.

$$f'(1) = f(1)$$

Lagrangeovy multiplikátory jsou maticovými elementy Fockovy matice.

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \varepsilon_{ca}$$

Proto:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{ab} &= \int d\mathbf{x} \chi_a'^*(1) f(1) \chi_b'(1) \\ &= \sum_{cd} U_{ca}^* U_{db} \int d\mathbf{x} \chi_c^*(1) f(1) \chi_d(1) \\ &= \sum_{cd} U_{ca}^* \varepsilon_{cd} U_{db} \end{aligned}$$

resp. v maticovém zápisu $\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{U}^+ \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{U}$

VŽDY je možné najít unitární transformaci, ve které je matice $\boldsymbol{\varepsilon}$ diagonální.

$$f | \chi'_a \rangle = \varepsilon'_a | \chi'_a \rangle$$

Sada takovýchto nových funkcí se nazývá sada *kanonických spinorbitalů*.

Energie orbitalů

Fockův operátor – dobře definovaný Hermitovský operátor:

$$f \left| \chi_j \right\rangle = \varepsilon_j \left| \chi_j \right\rangle \quad j = 1, 2, \dots, \infty$$

Každé orbital řešící tuto rovnici má svou vlastní energii. Prvních N orbitalů s nejnižšími energiemi jsou obsazeny a budeme pro ně používat indexy $a, b \dots$. Ostatní neobsazené tzv. virtuální indexujeme $r, s \dots$

Energie orbitalu:

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_i \left| f \right| \chi_j \right\rangle &= \varepsilon_j \left\langle \chi_i \left| \chi_j \right\rangle = \varepsilon_j \delta_{ij} \\ \Rightarrow \varepsilon_i &= \left\langle \chi_i \left| f \right| \chi_i \right\rangle = \left\langle \chi_i \left| h + \sum_b (J_b - K_b) \right| \chi_i \right\rangle \\ &= \left\langle \chi_i \left| h \right| \chi_i \right\rangle + \sum_b \left\langle \chi_i \left| J_b \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| K_b \right| \chi_i \right\rangle \\ &= \langle i | h | i \rangle + \sum_b \langle ib || ib \rangle \end{aligned}$$

Energie orbitalů

Pro obsazené a neobsazené orbitaly:

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle$$

$$\varepsilon_r = \langle r | h | r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb || rb \rangle$$

Protože $\langle aa || aa \rangle = 0$ pak

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b \neq a} \langle ab || ab \rangle$$

$$\varepsilon_r = \langle r | h | r \rangle + \sum_{b=1} \langle rb || rb \rangle$$

Sečteme-li energie orbitalů pro všechny elektrony v N elektronovém základním stavu, dostaneme:

$$\sum_a^N \varepsilon_a = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle$$

Správná střední hodnota energie základního stavu je ale

$$E_0 = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle$$

Z toho plyne, že hodnota energie základního stavu N elektronového systému se nerovná součtu energií jednotlivých orbitalů.

$$E_0 \neq \sum_a^N \varepsilon$$

Suma jednotlivých orbitalů, tak jak je počítána, totiž započítává elektron-elektronovou interakci dvakrát.

Ionizační potenciál

Energiemi orbitalů lze šikovně vyjádřit přidání a odebrání elektronu.
Předpokládejme, že odebráním elektronu z orbitalu χ_c vyrobí determinant

$$\begin{aligned} |{}^{N-1}\Psi_c\rangle &= |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{c-1}\chi_{c+1}\cdots\chi_N\rangle \\ |{}^{N-1}\Psi_c\rangle &= a_c |{}^N\Psi_0\rangle \end{aligned}$$

Ionizační potenciál tohoto procesu je $\text{IP} = {}^{N-1}E_c - {}^NE_0$

kde

$$\begin{aligned} {}^NE_0 &= \langle {}^N\Psi_0 | H | {}^N\Psi_0 \rangle \\ {}^{N-1}E_c &= \langle {}^{N-1}\Psi_c | H | {}^{N-1}\Psi_c \rangle \end{aligned}$$

Máme-li energii základního stavu N elektronového systému

$${}^N E_0 = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle$$

v této notaci je pak energie systému bez jednoho elektronu z χ_c

$${}^{N-1} E_c = \sum_{a \neq c} \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c} \sum_{b \neq c} \langle ab || ab \rangle$$

Ionizační potenciál je rozdíl těchto dvou energií

$$\begin{aligned} \text{IP} &= -\langle c | h | c \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a[b=c]} \langle ab || ab \rangle - \frac{1}{2} \sum_{b[a=c]} \langle ab || ab \rangle \\ &= -\langle c | h | c \rangle - \frac{1}{2} \sum_a \langle ac || ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_b \langle cb || cb \rangle \\ &= -\langle c | h | c \rangle - \sum_b \langle cb || cb \rangle = -\varepsilon_c \end{aligned}$$

Př.: Ukažte, že odebrání po jednom z elektronů z orbitalů χ_c a χ_d s odpovídajícím determinan-
tem $\left| {}^{N-2}\Psi_{cd} \right\rangle$
vede k energii

$$-\varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle cd | cd \rangle - \langle cd | dc \rangle$$

Elektronová afinita

Obdobně jako u výrazů pro ionizační potenciál:

Přidáním elektronu do orbitalu χ_r dostaneme determinant

$$|^{N+1}\Psi^r\rangle = |\chi_r \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle$$

$$|^{N+1}\Psi^r\rangle = a_r^+ |^N\Psi_0\rangle$$

Elektronová afinita tohoto procesu je $EA = {}^N E_0 - {}^{N+1} E_r$

kde

$${}^N E_0 = \langle {}^N\Psi_0 | H | {}^N\Psi_0 \rangle$$

$${}^{N+1} E_c = \langle {}^{N+1}\Psi_r | H | {}^{N+1}\Psi_r \rangle$$

Př.: Ukaž, že platí ${}^N E_0 - {}^{N+1} E_r = -\langle r | h | r \rangle - \sum_b \langle rb || rb \rangle$

Koopmansův teorém

Mějme N elektronový Hartree-Fockovo determinant $|\Psi_0\rangle$ s obsazenými a virtuálními orbitaly.

Potom ionizační potenciál vede k $(N-1)$ elektronovému determinantu $|\Psi_a\rangle$ s identickými spinorbitaly obdrženy tak, že byl odstraněn elektron z orbitalu χ_a . Energie odpovídající tomuto procesu je $-\varepsilon_a$.

Elektronová afinita vede k $(N+1)$ elektronovému determinantu $|\Psi_r\rangle$ s identickými spinorbitaly obdrženy tak, že byl přidán elektron do orbitalu χ_a . Energie odpovídající tomuto procesu je $-\varepsilon_r$.

Brillouinův teorém

V multideterminantové reprezentaci vypadá přesný základní stav systému

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \dots$$

Předpokládejme jako opravu jen jednoexcitované determinanty. Řešení problému vlastních čísel matice pak vypadá takto

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle \\ \langle \Psi_a^r | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_a^r | H | \Psi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix}$$

Jestli dochází k mísení těchto dvou stavů lze poznat z nediagonálního maticového elementu.

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = \langle a | h | r \rangle + \sum_b \langle ab || rb \rangle$$

Použijeme-li Slater-Condonova pravidla:

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = \langle a | h | r \rangle + \sum_b \langle ab || rb \rangle = \langle \chi_a | f | \chi_r \rangle = 0$$

ortonormální řešení diagonalizace.

Nejnižší řešení maticového problému je

$$\begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & \langle \Psi_a^r | H | \Psi_{a0}^{r1} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Hartree – Fockovo základní stav systému je v tomto smyslu *stabilní*, tj. nemísí se s jednoexcitovanými stavy.

Brillouinův teorém. Jednoexcitovaný stav neinteraguje přímo se základním stavem systému. .

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0$$

HF hamiltonián – poruchová teorie

V Hartree Fockově aproximaci je vlnová funkce aproximována jedním Slaterovým determinátem.

$$|\Phi_0\rangle \approx |\Psi_0\rangle$$

Hamiltonián máme přesný ... odpovídající Schrodingerova rovnice

$$H|\Phi_0\rangle = E|\Phi_0\rangle$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(i) \quad \dots \text{ neporušený hamiltonián}$$

Ve smyslu poruchové teorie

přesná energie $E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \dots$

$$E_0^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a$$

$$H_0|\Psi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Psi_0\rangle$$

přesný hamiltonián $H = H_0 + V$

Poruchová teorie

$$\begin{aligned} H &= H_0 + V & V \dots \text{porucha} & & V &= H - H_0 = \\ & & & & &= \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N f(i) \\ & & & & &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i) \end{aligned}$$

Hartree Fockova energie je pak
$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_a \varepsilon_a + \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \end{aligned}$$

$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle$...první řád energetické opravy v rozvoji přesné energie

Př.: Využijte vyjádření pro poruchu V a ukažte, že

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle$$

Restricted uzavřené slupky

Restigované spinorbitaly mají pro odlišný spin stejnou prostorovou část

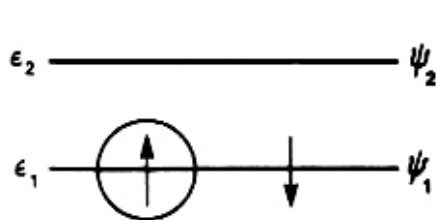
$$\chi_i = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \dots \psi_a\bar{\psi}_a \dots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle$$

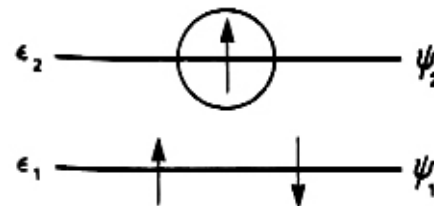
Celkovou energii a energii orbitalů lze vyjádřit jednoduše:

$$E_0 = 2h_{11} + J_{11} \quad J_{11} = (\psi_1(1)\psi_1(1)|\psi_1(2)\psi_1(2))$$

$$h_{11} = (\psi_1|h|\psi_1)$$



$$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{11}$$



$$\varepsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12}$$

Roothanovy rovnice

V dalších výpočtech tedy můžeme spinovou komponentu vypustit a řešit ekvivalentní problém integrodiferenciální rovnice

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1)$$

Báze. Mějme sadu K známých bázových funkcí ϕ_i , pak můžeme neznámý molekulární orbital rozvinout v lineární kombinaci těchto funkcí ... LCAO.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad i = 1, 2, \dots, K$$

Pokud je tato sada funkcí úplná, je vytvořená vlnová funkce molekulárního orbitalu přesná.

Problém řešení Hartree-Fockovy rovnice tímto přechází na problém zjištění rozvojových koeficientů.

Matice překryvu a Fockova matice

Nyní můžeme definovat dvě nové matice:

- matice překryvu S

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1)$$

platí, že velikost překryvu se pohybuje v mezích od nuly do jedné. Někdy je nazývána metrickou maticí.

- Fockova matice F

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1)$$

Fockova matice reprezentuje Fockův operátor vyjádřený pomocí báзовých funkcí.

Roothanovy rovnice

Pomocí matice překryvu a Fockovy matice můžeme přepsat integrální Hartree-Fockovu rovnici na tvar:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad i = 1, 2, \dots, K$$

Tyto se nazývají Roothanovy. Lze je zapsat též maticově.

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

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & 0 \\ 0 & & \ddots & \\ & & & \varepsilon_K \end{pmatrix}$$

Př.: Využijte faktu, že molekulární orbitály jsou ortonormální a ukažte

$$C^+ S C = 1$$

Matice hustoty

Elektron máme popsán prostorovým orbitalem. Máme-li systém uzavřených slupek, pak celková elektronová hustota je

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2$$

$\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$... pravděpodobnost nalezení elektronu v objemu $d\mathbf{r}$ v \mathbf{r} o polohovém vektoru \mathbf{r} .

Integrál z této nábojové hustoty se rovná celkovému počtu elektronů.

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \int |\psi_a(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N$$

Pro jeden determinant, tato rovnice ukazuje, že celková nábojová hustota je součet nábojových hustot jednotlivých elektronů.

Matice hustoty

Nábojová hustota vyjádřená pomocí molekulárních orbitalů

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}) \\ &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_v C_{va}^* \phi_v^*(\mathbf{r}) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{va}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Kde jsme definovali tzv. matice nábojové hustoty P. Udává náboje na atomech a též tzv. řády vazeb.

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{va}^*$$

Př.: Necht' je matice \mathbf{A} idempotentní, tj. platí $\mathbf{A}^2=\mathbf{A}$. Ukažte, že pak platí $\mathbf{PSP}=\mathbf{2P}$ a že $1/2\cdot\mathbf{P}$ je idempotentní v ortonormální bázi ($\mathbf{S}=\delta$).

Př.: Ukažte, že pro uzavřené slupky platí

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1) + v^{HF}(\mathbf{r}_1) \\ &= h(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\int d\mathbf{r}_2 \phi_\sigma^*(\mathbf{r}_2) (2 - \mathbf{P}_{12}) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \right] \end{aligned}$$

Výsledkem těchto dvou cvičení je, že Fockův operátor je člen matice hustoty.

Fockova matice

Fockova matice \mathbf{F} je maticová reprezentace Fockova operátoru.

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1)$$

v bázi molekulových orbitalů

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) \end{aligned}$$

První člen definujeme jako core-hamiltonián. Jeho integrand závisí na jednoelektronovém operátoru $h(1)$.

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{core} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) \\ h(1) &= -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \end{aligned}$$

Fockova matice

Core-hamiltonián obsahuje kinetickou a potenciální část

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{core}$$

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_{\nu}(1)$$

$$V_{\mu\nu}^{core} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_{\nu}(1)$$

Vyjádříme-li Fockovu matici pomocí tohoto hamiltoniánu a ostatní členy pomocí notace dvouelektronových členů, přejde zápis pro Fockovu matici na tvar

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* \left[2(\mu\nu | \sigma\lambda) - (\mu\lambda | \sigma\nu) \right] \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \sigma\nu) \right] \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \end{aligned}$$

Fockova matice – Roothanovy rovnice

Protože Fockova matice závisí na matici hustoty (resp. na rozvojových koeficientech)

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{P}) = \mathbf{F}(\mathbf{C})$$

jsou Roothanovy rovnice nelineární a je nutno je řešit iterativně.

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}$$

V každém kroku tedy řešíme rovnici $\mathbf{F}\mathbf{C}=\mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}$. Byla by-li matice \mathbf{S} unitární, měli bychom obvyklý problém nalezení vlastních čísel úlohy a problém by se nám zjednodušil.

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}$$

Matice překryvu je důsledkem toho, že při výpočtech používáme sadu básových funkcí jež nejsou ortonormální.

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1)$$

Ortogonalizace báze

Přestože jsou jednotlivé bazové funkce normalizovány, nejsou ortogonální vůči sobě. V takovémto případě lze vždy nalézt takovou transformační matici \mathbf{X} , která vyrobí z naší sady bazových funkcí bázi ortonormální.

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu \quad \mu = 1, 2, \dots, K$$
$$\int d\mathbf{r} \phi_{\mu'}^*(\mathbf{r}) \phi'_\nu(\mathbf{r}) = \delta_{\mu\nu}$$

Dosazením první rovnice do druhé lze odvodit vlastnosti matice \mathbf{X} :

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \phi_{\mu'}^*(\mathbf{r}) \phi'_\nu(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r} \left[\sum_\lambda X_{\lambda\mu'}^* \phi_\lambda^*(\mathbf{r}) \right] \left[\sum_\sigma X_{\sigma\nu} \phi_\sigma(\mathbf{r}) \right] \\ &= \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\lambda\mu'}^* \int d\mathbf{r} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}) \phi_\sigma(\mathbf{r}) X_{\sigma\nu} = \\ &= \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\lambda\mu'}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu'\nu} \end{aligned}$$

Pro transformační matici tedy platí maticový zápis $\mathbf{X}^+ \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}$

Pokud je \mathbf{S} hermitovská, jde ji diagonalizovat pomocí unitární matice \mathbf{U} . Pro další výpočty označme tuto nově vzniklou diagonální matici \mathbf{s} .

$$\mathbf{U}^+ \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s}$$

Existují dva způsoby diagonalizace, které se běžně používají

- *symetrická ortogonalizace* – matice \mathbf{X} je nahrazena odmocninou z matice \mathbf{S}

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^+$$

pokud je \mathbf{S} hermitovská, pak je hermitovská i její odmocnina a po dosazení do horní rovnice

$$\mathbf{X}^+ \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{1}$$

z toho je vidět, že takto zvolená transformační matice, je opravdu dobře zvolená

- *kanonická ortogonalizace* – zde je použita transformační matice $\mathbf{X} \equiv \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2}$

$$\mathbf{X}^+ \mathbf{S} \mathbf{X} = (\mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2})^+ \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} = \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^+ \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} = \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{s} \mathbf{s}^{-1/2} = \mathbf{1}$$

Většinou máme ale jen konečný počet bázových prvků a tak potřebujeme transformační matici konečné dimenze.

$$\{\phi_\mu\} \xrightarrow{\mathbf{X}} \{\phi'_\mu\}^\perp$$

rozvoj popisuje vzniklou funkci jen v určité oblasti prostoru.

Transformací do nových bázových funkcí změní hodnoty i koeficienty C v Roothanově rovnici. A to stejným způsobem jako funkce báze

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{C}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'$$

Roothanovy rovnice pak po dosazení:

$$\mathbf{F}\mathbf{X}\mathbf{C}' = \mathbf{S}\mathbf{X}\mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}$$

Tím se nám řešení značně zjednoduší,

$$(\mathbf{X}^+\mathbf{F}\mathbf{X})\mathbf{C}' = (\mathbf{X}^+\mathbf{S}\mathbf{X})\mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}$$

= převedení na řešení vlastního problému.

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}$$

SCF procedura

= Self consistent field. Iterační výpočetní procedura.

- popis molekuly – báze, soubor jaderných koordinát a atomových čísel

$$\{\phi_{\mu}\}, \{\mathbf{R}_A\}, \{Z_A\}$$

- výpočet vyžadovaných integrálů \mathbf{S} , \mathbf{H} a $(\mu\nu|\lambda\sigma)$
- diagonalizace \mathbf{S} , čímž navíc získáme transformační matici \mathbf{X}
- odhad matice hustoty \mathbf{P}
- výpočet matice \mathbf{G} a dalších dvouelektronových integrálů
- získání Fockovy matice dosazení \mathbf{G} : $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{core} + \mathbf{G}$, transformace \mathbf{F} na \mathbf{F}' , diagonalizace $\mathbf{F}' \rightarrow \mathbf{C}'$ a ε
- výpočet $\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'$
- výpočet nové matice hustoty \mathbf{P} , pomocí koeficientů \mathbf{C} .
- uplatnění konvergenčního kritéria na rozdíl matic hustot – pokud ještě nenastala, tak návrat k výpočtu matice \mathbf{G} (pátý bod)

Mullikenova populační analýza

Nábojová hustota je dána vztahem: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}^*(\mathbf{r})$

popisuje pravděpodobnost nalezení elektronu ve všech oblastech prostoru, pomocí níž by se dala nakreslit „mapa“ molekuly.

Počet elektronů je dán

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r} |\psi_a(\mathbf{r})|^2$$

dosazením molekulových orbitalů

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{tr}(\mathbf{PS})$$

$(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$ se dá pojmout jako počet elektronů které jsou přidruženy k funkci ϕ_{μ} . Čistý náboj, který je spojen přímo s atomem je

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu}$$

Z_A je náboj na jádře atomu A . Suma je jen přes báze funkce centrované na atomu A .