

Οι Ενέργειες Hartree-Fock

Η συνολική ενέργεια όπως είδαμε παραπάνω θα είναι:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \varphi_i \varphi_j | | \varphi_i \varphi_j \rangle$$

όπου $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\}$ είναι τα χαμηλότερα ενεργειακά spinorbital, δηλ. με τα χαμηλότερα ϵ_i .

Θα ισχύει επίσης:

$$\hat{f} | \varphi_a \rangle = \epsilon_a | \varphi_a \rangle$$

και οι ενέργειες των spinorbitals θα είναι:

$$\langle \varphi_a | \hat{f} | \varphi_a \rangle = \epsilon_a$$

$$\Rightarrow \epsilon_a = \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_a \rangle + \sum_{j=1}^n \langle \varphi_a \varphi_j | | \varphi_a \varphi_j \rangle$$

Είναι προφανές ότι $E_{HF} \neq \sum_{i=1}^n \epsilon_i$

Θα προσπαθήσουμε να βρούμε μία έκφραση για τα ϵ_i . Θα θεωρήσουμε το σύστημα

$n-1$ ηλεκτρονίων που προκύπτει εάν από το αρχικό
 αφαιρέσουμε 1 ηλεκτρόνιο έξω από το spinorbital
 ϕ_a . Θα θεωρήσουμε επίσης (προσεγγιστικά) ότι τα
 υπόλοιπα spinorbitals μένουν ανεπηρέαστα.

Θα έχουμε:

$$E_{HF}^{n-1} = \sum_{i \neq a}^n \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq a}^n \sum_{j \neq a}^n \langle \phi_i \phi_j | | \phi_i \phi_j \rangle$$

Τώρα η ενέργεια ιοντισμού του αρχικού συστήματος:

$$\begin{aligned} E_{HF}^{n-1} - E_{HF}^n &= -\langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle \phi_a \phi_j | | \phi_a \phi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_j \langle \phi_j \phi_a | | \phi_j \phi_a \rangle \\ &= -\langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle - \sum_j \langle \phi_j \phi_a | | \phi_j \phi_a \rangle = -\epsilon_a \end{aligned}$$

Σημ. Για ισούται με το αντίθετο της ενέργειας ϵ_a του
 spinorbital απ' όπου έφυγε το ηλεκτρόνιο. Αυτό το
 προσεγγιστικό αποτέλεσμα αναφέρεται ως θεώρημα
Koopmans. Ενώ μπορεί να είναι μια σχετικά ικανοποιη-
 τική προσέγγιση για τα ηλεκτρόνια σθένους, αποτυγχάνει

πίστως για τα ηλεκτρόνια καρδίας.

Θα τολμούσε τρέφοσ ότι για την ηλεκτρονιακή χαμηλω-

νειανή:

$$\hat{H}_e |\psi_0\rangle \neq E |\psi_0\rangle$$

Δηλ. η $|\psi_0\rangle$ (όρισ. Slater) δεν είναι ιδιοσυνάρτηση.

Αντίθετα για την χαμηλωτειανή:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i)$$

έχει:

$$\hat{H}_0 |\psi_0\rangle = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i) |\psi_0\rangle = \left(\sum_{i=1}^n \epsilon_i \right) |\psi_0\rangle$$

Οι εξισώσεις Roothan-Hall. - LCAO

Προς επίλυση των εξ. Hartree-Fock προτάθηκε από τον Roothan (1951) να εκφράσουμε το κυρικό τμήμα των spinorbitals ως γραμμικό συνδυασμό:

$$\psi_i = \sum_m c_{mi} \chi_m$$

(LCAO = Linear Combination of Atomic Orbitals) ενός συνόλου "ατομικών" τροχιακών (γνωστών συναρτήσεων) το οποίο ονομάζουμε "σύροτο βάσεως."

Θα έχουμε: $\hat{f} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \Rightarrow$

$$\Rightarrow \sum_m^N c_{mi} \hat{f} |\chi_m\rangle = \epsilon_i \sum_m^N c_{mi} |\chi_m\rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sum_m^N c_{mi} \langle \chi_m | \hat{f} | \chi_m \rangle = \epsilon_i \sum_m^N c_{mi} \langle \chi_m | \chi_m \rangle$$

$$\Rightarrow \sum_m^N c_{mi} F_{nm} = \epsilon_i \sum_m^N c_{mi} S_{nm}$$

και θα έχουμε N τέτοιες εξισώσεις, όπου N το μέγεθος του συνόλου βάσεως.

Υπό μορφή εξισώσεων μητρών οι παραπάνω γράφονται

$$FC = ESC$$

όπου C η μήτρα των συντελεστών δ_{nl} .

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1N} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{N1} & C_{N2} & \dots & C_{NN} \end{pmatrix}$$

όπου η κάθε στήλη περιέχει τους συντελεστές των τροχιακών. Το πρόβλημα λοιπόν είναι ένα πρόβλημα διαχωριστικής της μήτρας Fock, F .

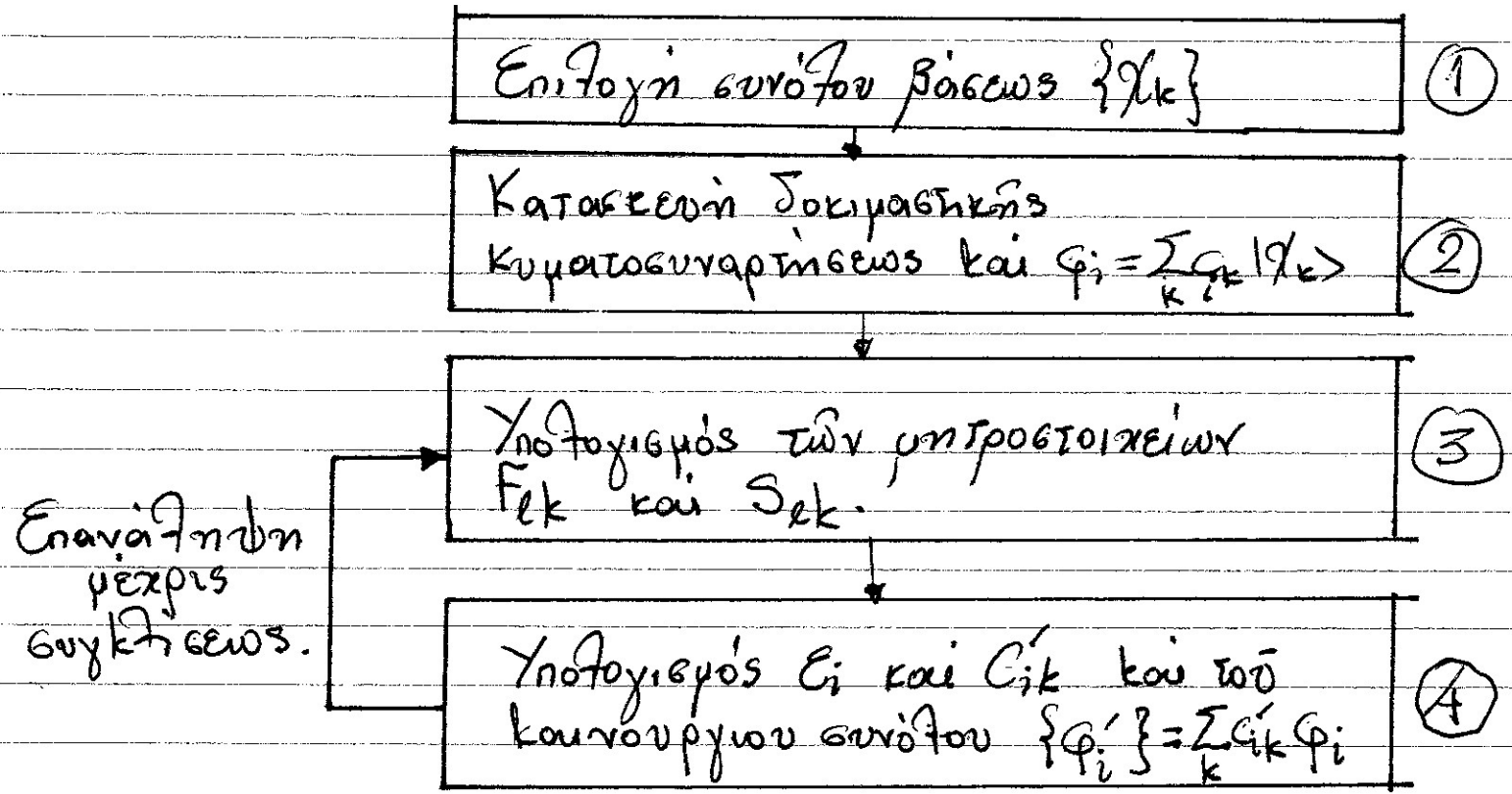
Ως συνήθως πρέπει: $\det(F_{nm} - \epsilon_i \delta_{nm}) = 0$

αη' όπου προκύπτουν ως λύσεις οι ϵ_i .

Το πρόβλημα εδώ είναι ότι δεν γνωρίζουμε από την αρχή των τελεστών $\hat{f} = \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$ ο οποίος εκφράζεται συναρτήσει των άγνωστων συναρτήσεων ϕ_i .

Το πρόβλημα επιλύεται με την μέθοδο του

αὐτοσυνεπούς πεδίου (Self Consistent Field, SCF) με
 επαναληπτική μέθοδο ως εξής:



“ ϕ_i συγκλίση” εννοείται τα E_i , C_{ik} και η συνόλιική
 ενέργεια $\langle E \rangle$ που υπολογίζονται στο στάδιο 4 να πα-
 ραμένουν ίδια με των προηγούμενο κύκλο.