• Unrestricted Hartree-Fock egyenletek (UHF) | Mayer-könyv (28)

$\hat{H} = \hat{H}_{1e} + \hat{H}_{2e}$

jelölés: $i, j, k, \ldots$ betöltött pályák

$a, b, c, \ldots$ a $=$ " $=$ pályákra merőleges, virtuális pályák

Brillouin-tétel:

$$0 = \langle \Psi_i(\varphi_i \to \varphi_a) | \hat{H} | \Psi \rangle =$$

$$\langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N} \left(\langle \varphi_a \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_a \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle \right)$$

$$\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l \rangle = \iint d\underline{x}_1 d\underline{x}_2 \frac{\varphi_i^*(\underline{r}_1)\sigma_i(1)\varphi_j^*(\underline{r}_2)\sigma_j(2)\varphi_k(\underline{r}_1)\sigma_k(1)\varphi_l(\underline{r}_2)\sigma_l(2)}{r_{12}}$$

$$= \iint d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \frac{\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\varphi_k(1)\varphi_l(2)}{r_{12}} \delta_{\sigma_i \sigma_k} \delta_{\sigma_j \sigma_l}$$

- Coulomb-op.: $\hat{J}_j \varphi_k(\underline{x}_2) = \int \frac{\varphi_j^*(1)\varphi_j(1)}{r_{12}} d\underline{r}_1 \, \varphi_k(\underline{x}_2)$

  ~ szorzó operátor

- Kicserélődési-op.: $\hat{K}_j \varphi_k(x_2) = \int \frac{\varphi_j^*(1)\varphi_k(1) d\underline{r}_1}{r_{12}} \varphi_j(\underline{x}_2) \delta_{\sigma_k \sigma_j}$

  ~ nem lokális op.

  ~ spinfüggő!

$$\int \varphi_a^*(\underline{x}_1) \Big\{ \underbrace{\Big[\hat{h} + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \Big] \varphi_i(\underline{x}_1)}_{\sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{ji} \varphi_j(\underline{x}_1) \delta_{\sigma_i \sigma_j}} \Big\} d^3\underline{x}_1 = 0$$

[ ] op nem hat a spinre!

→ ∀ φ_a-ra igaz kell legyen!

<u>[ ] op. a Fock-operátor!</u>

→ a [ ] $\varphi_i(\underline{x})$ ortogonális kell legyen a virtuális pályákra

$N = n_\alpha + n_\beta$ ~ vegyük figyelembe a spint!

$\varphi_i(\underline{x}),\ i = 1, \dots, N \longrightarrow \underbrace{a_1, a_2, \dots, a_{n_\alpha}}_{\alpha};\ \underbrace{b_1, \dots, b_{n_\beta}}_{\beta}$

$$\mathcal{J}_j^\alpha \varphi_\sigma(\underline{r}_1) = \int \frac{a_j^*(\underline{r}_2)\, a_j(\underline{r}_2)}{r_{12}}\, d^3\underline{r}_2\, \varphi_\sigma(\underline{r}_1)\ ,\quad \mathcal{J}_j^\beta \varphi_\sigma(\underline{r}_1) = \dots$$

$$\hat{K}_j^\alpha \varphi_\sigma(\underline{r}_1) = \int \frac{a_j^*(\underline{r}_2)\, \varphi_\sigma(\underline{r}_2)}{r_{12}}\, d^3\underline{r}_2\, a_j(\underline{r}_1)\, \delta_{\alpha\sigma}\ ,\quad \hat{K}_j^\beta \varphi_\sigma(\underline{r}_1) = \dots$$

$$\Big[\hat{h} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n_\alpha} (\mathcal{J}_j^\alpha - K_j^\alpha) + \sum_{j=1}^{n_\beta} \mathcal{J}_j^\beta\Big] a_i = \sum_{j=1}^{n_\alpha} \varepsilon_{ji}^\alpha a_j$$

hozzáadjuk a $(\hat{\mathcal{J}}_i^\alpha - \hat{K}_i^\alpha) a_i = 0$ tagot, h. az i függőség megszűnjön

$$\left.\begin{aligned} \hat{F}^\alpha a_i &= \sum_{j=1}^{n_\alpha} \varepsilon_{ji}^\alpha a_j \\ \hat{F}^\beta b_i &= \sum_{j=1}^{n_\beta} \varepsilon_{ji}^\beta b_j \end{aligned}\right\}$$ $\hat{F}^\sigma$ maga is függ az a_i, b_i pályáktól!

$$\hat{F}^\alpha = \hat{h} + \sum_{j=1}^{n_\alpha} (\mathcal{J}_j^\alpha - K_j^\alpha) + \sum_{j=1}^{n_\beta} \mathcal{J}_j^\beta\ ,\quad \hat{F}^\beta = \hat{h} + \sum_{j=1} (\mathcal{J}_j^\beta - \dots$$

– A Fock-op. invariáns a pályák forgatására!

$$\sum_{i=1}^{n_\alpha} \mathcal{J}_i^\alpha = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \int \frac{a_i^* a_i}{r_{12}}\, dr_2 \underset{\uparrow}{=\!=} \sum_{i=1}^{n_\alpha} \sum_{j=1}^{n_\alpha} \sum_{k=1}^{n_\alpha} U_{ik}^* U_{ij} \int \frac{a_k'^* a_j'}{r_{12}}\, dr_2 =$$

$$a_i = \sum_{j=1}^{n_\alpha} U_{ij} a_j' \qquad U_{ik}^* = U_{ki}^{*T} = U_{ki}^+$$

, mivel $\displaystyle\sum_{i=1}^{n_\alpha} U_{ki}^+ U_{ij} = \delta_{kj}$

$$= \sum_{j=1}^{n_\alpha} \int \frac{a_j'^* a_j'}{r_{12}}\, d\underline{r}_2 = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \mathcal{J}'^\alpha$$

– $\sum K_j^\alpha$ invarianciája ui. mutatható meg

– $\hat{h}$ természetesen nem függ az a_i, b_j pályáktól

$\Big\} \Rightarrow \hat{F}$ invariáns a betöltött pályák forgatására!

- Az F operátor hermitikus
  ~ a ĥ op.-ról tudjuk
  ~ a C. és K. operátorok:

$$\langle \psi | \hat{J}_i^{\alpha} | \psi \rangle = \langle \overset{1}{\psi} \overset{2}{a_i} | \overset{1}{\psi} \overset{2}{a_i} \rangle = \langle \hat{J}_i^{\alpha} \psi | \psi \rangle$$

$1e^-$ fv.-ek $\quad$ $\hookrightarrow$ $2e^-$ integrál

$$\langle \psi | \hat{K}_i^{\alpha} | \psi \rangle = \langle \psi a_i | a_i \psi \rangle = \langle \hat{K}_i^{\alpha} \psi | \psi \rangle$$

q.e.d.

$$\Rightarrow \quad \langle a_k | \hat{F}^{\alpha} | a_i \rangle = \sum_{j=1}^{n_\alpha} \varepsilon_{ji} \underbrace{\langle a_k | a_j \rangle}_{\delta_{kj}} = \varepsilon_{ki}$$

mivel $\hat{F}$ hermitikus, az $\underline{\underline{\varepsilon}}$ mátrix is hermitikus $\Rightarrow$ unitér tr.-val diagonalizálható
$(\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}^*)$

$$\varepsilon'_{ki} = \sum_{l=1}^{n_\alpha} U^*_{kl} \sum_{j=1}^{n_\alpha} U_{ij} \langle a_l | \hat{F}^{\alpha} | a_j \rangle = \langle a'_k | \hat{F}^{\alpha} | a'_i \rangle = \varepsilon'_i \delta_{ik}$$

a vesszőt elhagyjuk:

$$\hat{F}^{\alpha} a_i = \varepsilon_i^{\alpha} a_i \quad , \quad i = 1, \ldots, n_\alpha$$

$$\hat{F}^{\beta} b_i = \varepsilon_i^{\beta} b_i \quad , \quad i = 1, \ldots, n_\beta$$

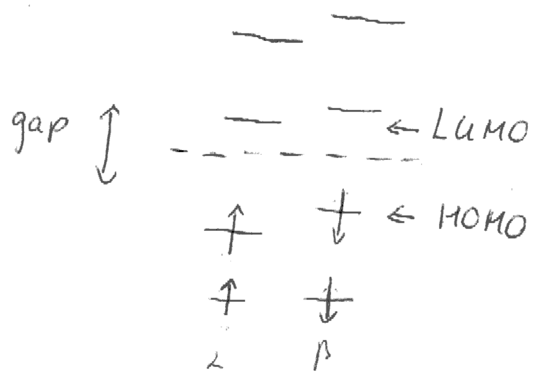
- pszeudo-sajátérték probléma, mert $\hat{F}^{\sigma}$ függ az a_i, b_j pályáktól
- önkonzisztens megoldást keresünk (HF-SCF)
- az $1e^-$ pályákat a többi pálya átlagterében határozzuk meg.
- a HF problémát megoldó és a Fock-mátrixot diagonalizáló pályák a HF kanonikus pályák
- A sokelektron hullámfv. alakja:

$$\Phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \mathrm{Det} \{ a_1 a_2 \ldots a_{n_\alpha}, b_1 b_2 \ldots b_{n_\beta} \}$$

– A Fock-operátor betöltött pályákra ortogonális SV-ai a gerjesztett (virtuális) kanonikus pályák

– általában $\varepsilon_i < 0$ és $\varepsilon_a > 0$ $\qquad \hat{F}^{\alpha} a_c = \varepsilon_c a_c$ stb.

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} \text{occ.} & \emptyset \\ \emptyset & \text{virt} \end{pmatrix}$$



$$\hat{J}_k^{\alpha} a_c - \hat{K}_k^{\alpha} a_c \neq 0$$

$$\hat{J}_i^{\alpha} a_i - \hat{K}_i^{\alpha} a_i = 0$$

a virtuális pályára helyezett ē 1-el több ē-t „lát"! ⇒ az energiája feltolódik!

– $\Phi_i^c = \Phi_{HF}(i \to c)$

$\Phi_{ij}^{cd} = \Phi_{HF}(i,j \to c,d)$

~ gerjesztett állapotokként interpretálhatók!

– A Fock-op. 1ē operátor. Gyakran beszélünk az N ē-os Fock-operátorról: $\hat{F}_N = \sum_{i=1}^{N} \hat{f}(i)$

$$\hat{F}_N \Phi_{HF} = \Big(\sum_{i \in occ} \varepsilon_i\Big) \Phi_{HF}$$

– A Φ_{HF} – mint ∀ det. alakú hullámfv. – invariáns az occ. pályák forgatására.

– A betöltött pályák 1ē energiájának a Σ-ja nem azonos a HF energiával:

$$\langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = E_{HF} = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \langle a_i | \hat{h} | a_i \rangle + \overset{!}{\frac{1}{2}} \sum_{i,j}^{n_\alpha} \{ \langle a_i a_j | a_i a_j \rangle - \langle a_i a_j | a_j a_i \rangle \}$$

$$+ (\text{csupa } \beta \text{ tagok}) + \sum_{i=1}^{n_\alpha} \sum_{j=1}^{n_\beta} \langle a_i b_j | a_i b_j \rangle$$

$$\sum_{i=1}^{n_\alpha} \varepsilon_i^\alpha + \sum_{i=1}^{n_\beta} \varepsilon_i^\beta = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \langle a_i | \hat{F}^\alpha | a_i \rangle + \sum_{i=1}^{n_\beta} \langle b_i | \hat{F}^\beta | b_i \rangle =$$

$$\sum_{i=1}^{n_\alpha} \langle a_i | \hat{h} | a_i \rangle + \sum_{i,j}^{n_\alpha} \{ \langle a_i a_j | a_i a_j \rangle - \langle a_i a_j | a_j a_i \rangle \}$$

$$+ (a \to b) + 2 \sum_{i=1}^{n_\alpha} \sum_{j=1}^{n_\beta} \langle a_i b_j | a_i b_j \rangle$$

$\rightsquigarrow$ a 2ē-os rész kétszerese az E_{HF} kifejezésben lévő járulékhoz képest!

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\alpha} (\varepsilon_i^\alpha + \langle a_i | \hat{h} | a_i \rangle) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\beta} (\varepsilon_i^\beta + \langle b_i | \hat{h} | b_i \rangle)$$

– Fock – mátrix alakja spinpályákban

$$\langle a_p | \hat{F} | a_q \rangle = h_{pq} + \sum_{i=1}^{N} \langle ip | iq \rangle - \langle ip | qi \rangle =$$

$$h_{pq} + \sum_{i=1}^{N} \langle ip || iq \rangle$$

$\leadsto$ antiszimmetrikus integrálok

$$\langle ij || kl \rangle = - \langle ij || lk \rangle = - \langle ji || kl \rangle = \langle ji || lk \rangle = \langle kl || ij \rangle = \ldots$$

– Koopmans – tétel

$$E_N = E_{N-1}(a_k) + \langle a_k | \hat{F}^\alpha | a_k \rangle \overset{\text{kan. bázisban}}{=} E_{N-1}(a_k) + \varepsilon_k^a$$

$\hookrightarrow$ N-1 ē-os rendszer, ahol az a_k pályáról hiányzik 1 ē!

$$E_{N-1}(a_k) = E_N - \varepsilon_k^a$$

ε_k^a ~ ionizációs energiák

$$E_{N+1}(a_c) = E_N + \varepsilon_c^a$$

ε_c^a ~ elektron affinitások

$\hookrightarrow$ N+1 ē-os rendszer, ahol az a_c pályára egy extra ē-t teszünk!

- Hartree – Fock – Roothan egyenletek
  - gyakorlatban (minta fenti példában) az m.o. pályákat atompályák lin. kombinációjaként írjuk fel [LCAO]

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^{m} c_\mu^i \chi_\mu \quad , \text{ itt } \chi_\mu\text{-k atompályák, ált. nem ortonormáltak, véges számúak}$$

$$\hat{F} \sum_{\mu=1}^{m} c_\mu^i \chi_\mu = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^{m} c_\mu^i \chi_\mu$$

$\langle \chi_\nu | /$

$$\sum_{\mu=1}^{m} \langle \chi_\nu | \hat{F} | \chi_\mu \rangle c_\mu^i = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^{m} \underbrace{\langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle}_{S_{\nu\mu}} c_\mu^i$$

$S_{\nu\mu}$ ~ átfedési-mátrix

$$\boxed{\begin{aligned} &\underline{\underline{F}}\, \underline{c}^i = \varepsilon_i \underline{\underline{S}}\, \underline{c}^i \\ &\underline{\underline{F}} = \underline{\underline{F}}(\underline{c}) \end{aligned}}$$

~ általánosított pszeudo – S.é. egyenlet

- Szimmetrikus ortogonalizáció

$$\underline{\underline{X}}^+ \underline{\underline{S}}\, \underline{\underline{X}} = \underline{\underline{I}} \quad , \text{ahol } \underline{\underline{X}} = \underline{\underline{S}}^{-1/2}$$

$$\underline{\underline{S}} = \sum_i \lambda_i | \underline{e}_i \rangle \langle \underline{e}_i | \Rightarrow \underline{\underline{S}}^{-1/2} = \sum_i \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} | \underline{e}_i \rangle \langle \underline{e}_i |$$

$$\underline{c}^i = \underline{\underline{X}}\, \underline{c}^{i\prime} \Rightarrow \underline{\underline{F}}\, \underline{\underline{X}}\, \underline{c}^{i\prime} = \varepsilon_i \underline{\underline{S}}\, \underline{\underline{X}}\, \underline{c}^{i\prime}$$

$$\underbrace{\underline{\underline{X}}^+ \underline{\underline{F}}\, \underline{\underline{X}}}_{\underline{\underline{F}}'} \underline{c}^{i\prime} = \varepsilon_i \underbrace{\underline{\underline{X}}^+ \underline{\underline{S}}\, \underline{\underline{X}}}_{\underline{\underline{I}}} \underline{c}^{i\prime}$$

$$\left(|\underline{e}_i\rangle\langle\underline{e}_i| = \underline{e}_i \circ \underline{e}_i = \begin{pmatrix} \underline{e}_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{e}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{i_1} e_{i_1} & e_{i_1} e_{i_2} \\ e_{i_2} e_{i_1} & \\ \vdots & \\ & & e_{i_n} e_{i_n} \end{pmatrix} \right)$$

$$\underline{\underline{F}}' \underline{c}^{i\prime} = \varepsilon_i \underline{c}^{i\prime}$$ ~ sima (pszeudo-) S.é. probléma

- A $\underline{\underline{P}}$ mátrix („sűrűségmátrix")

A HF egyenletek megoldása a betöltött altér:

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^{n} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = \text{(RHF eset, n az occ. pályák száma)}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \sum_{\mu=1}^{m} c_\mu^i \sum_{\nu=1}^{m} c_\nu^i |\chi_\mu\rangle\langle\chi_\nu| = \sum_{\mu,\nu=1}^{m} P_{\mu\nu} |\chi_\mu\rangle\langle\chi_\nu| \, ,$$

ahol $P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{n} C_\mu^i C_\nu^{i*}$ $\Rightarrow$ a $\hat{P}$ altér megtalálása egyenértékű a $\underline{\underline{P}}$ mátrix megtalálásával! (32/C)

$= \sum_i \underline{c}^i \underline{c}^{i+} = \sum_i \underline{c}^i \circ \underline{c}^i$

– a $\underline{\underline{P}}$ mátrix nem idempotens, de

$$(\underline{\underline{P}}\,\underline{\underline{S}})^2 = \underline{\underline{P}}\,\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{P}}\,\underline{\underline{S}}\,\underline{\underline{P}}\,\underline{\underline{S}} = \sum_{i=1}^{n} \underline{c}^i \underline{c}^{i+} \underline{\underline{S}} \sum_{j=1}^{n} \underline{c}^j \underline{c}^{j+} \underline{\underline{S}} =$$

$$= \sum_i \underline{c}^i \underline{c}^{i+} \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{P}}\,\underline{\underline{S}} \qquad \left(\underline{c}\,\underline{c}^+ = \left(\underline{c}\right)\left(\quad \underline{c} \quad \right) \right)$$

$\uparrow$

$$\underline{c}^{i+} \underline{\underline{S}}\, \underline{c}^j = \delta_{ij} \qquad \left(\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} = \sum_{\mu=1}^{m} \sum_{\nu=1}^{m} \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle C_\mu^{i*} C_\nu^j \right.$$

$$\left. = \underline{c}^{i+} \underline{\underline{S}}\, \underline{c}^j \right)$$

– A Fock-mátrix és az energia atompályákon (RHF)

$$\sum_{i=1}^{n} \langle \chi_\mu | \hat{J}_i | \chi_\nu \rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle \chi_\mu \varphi_i | \chi_\nu \varphi_i \rangle =$$

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{\varrho=1}^{m} C_\varrho^{i*} \sum_{\tau=1}^{m} C_\tau^i \langle \chi_\mu \chi_\varrho | \chi_\nu \chi_\tau \rangle = \sum_{\varrho,\tau=1}^{n} P_{\tau\varrho} \langle \chi_\mu \chi_\varrho | \chi_\nu \chi_\tau \rangle$$

$$\sum_{i=1}^{n} \langle \chi_\mu | \hat{K}_i | \chi_\nu \rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle \chi_\mu \varphi_i | \varphi_i \chi_\nu \rangle = \sum_{\varrho,\tau=1}^{n} P_{\tau\varrho} \langle \chi_\mu \chi_\varrho | \chi_\tau \chi_\nu \rangle$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\nu\mu} + \sum_{\varrho,\tau=1}^{m} P_{\tau\varrho} \left(2 \langle \chi_\mu \chi_\varrho | \chi_\nu \chi_\tau \rangle - \langle \chi_\mu \chi_\varrho | \chi_\tau \chi_\nu \rangle \right)$$

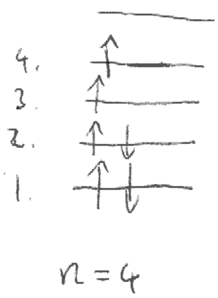
$$E_{RHF} = \sum_{i=1}^{n} \left(\langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle \right) =$$

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{\mu,\nu=1}^{m} C_\mu^{*i} C_\nu^i \langle \chi_\mu | \hat{F} + \hat{h} | \chi_\nu \rangle = \sum_{\mu,\nu=1}^{m} P_{\nu\mu} (\underline{\underline{F}} + \underline{\underline{h}})_{\mu\nu} =$$

nincs $\frac{1}{2}$-es szorzó, mert a számmal a pályákon megy!

$$= \sum_{\mu=1}^{m} \left[\underline{\underline{P}} \left(\underline{\underline{F}} + \underline{\underline{h}} \right) \right]_{\mu\mu} = \mathrm{Tr} \left(\underline{\underline{P}} \left(\underline{\underline{F}} + \underline{\underline{h}} \right) \right)$$

• Restricted open-shell Hartree-Fock módszer [ROHF] (32/d)



- „Spin adaptált" Hartree-Fock módszer
- az α és β pályák térbeli része azonos
- adott betöltés mellett az energia alakja:

szimm. mátrixok

$$E[\{\varphi_i\}] = \sum_{i=1}^{n} w_i h_{ii} + \sum_{ij=1}^{n} \left(\alpha_{ij} J_{ij} - \beta_{ij} K_{ij} \right)$$

$J_{ij} = \langle i | \hat{J}_j | i \rangle$; $K_{ij} = \langle i | \hat{K}_j | i \rangle$

- ezt az energia formulát variáljuk!
- a variáció képzésekor figyelembe kell venni azt a kényszert, h. a keresett molekula-pályák ortonormáltak:

$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \Rightarrow$ Lagrange-féle multiplikátorok módszere

$$F[\{\varphi_i\}] = E[\{\varphi_i\}] - \sum_{i,j=1}^{n} \varepsilon_{ij} \left(\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right)$$

$$\begin{cases} \delta F[\varphi_i] = 0 \\ \dfrac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} = 0 \quad (\Leftrightarrow \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}) \end{cases}$$

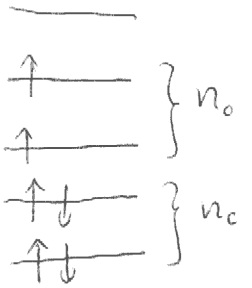
~ feltételes szélsőérték probléma

- példa az együtthatók meghatározására

„high-spin" eset

αααα αβαβ
ββββ βαβα

αααα
ββββ



$$= \Phi_{ROHF} \quad \Big[E = \sum_{p=1}^{n_c} 2 h_{pp} + \sum_{q=n_c+1}^{n_c+n_o} h_{qq} + \sum_{p,q=1}^{n_c} (2 J_{pq} - K_{pq})$$

$$+ \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=n_c+1}^{n_c+n_o} (2 J_{pq} - K_{pq}) + \frac{1}{2} \sum_{p,q=n_c+1}^{n_c+n_o} (J_{pq} - K_{pq}) = \langle \Phi_{ROHF} | \hat{H} | \Phi_{ROHF} \rangle \Big]$$

$$\left(\text{emlékeztető: } E = \sum_{i=1}^{N} h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \left(\underbrace{\langle ij | ij \rangle}_{J_{ij}} - \underbrace{\langle ij | ji \rangle}_{K_{ij}} \right) \right)$$