Emlékeztető

- $E[\Psi] = \dfrac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ funkcionál minimumát keressük! $\Rightarrow$ $\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0$, ahol $\delta\Psi$ „kicsi" fv.: $\langle \delta\Psi | \delta\Psi \rangle \approx 0$

- Ha Ψ determináns, $\langle \Psi(i \to a) | \hat{H} | \Psi \rangle = 0$
jelölés: $i, j, k, \ldots \in \Psi$; $a, b, c, d, \ldots \notin \Psi$

- $\Rightarrow$ $h_{ai} + \sum_j \left(\langle aj | ij \rangle - \langle aj | ji \rangle \right) = 0$

$$\langle \underset{1}{p} \underset{2}{q} | \underset{1}{r} \underset{2}{s} \rangle = \int d\underline{r}_1 \, d\underline{r}_2 \, \frac{\varphi_p(\underline{r}_1)\varphi_q(\underline{r}_2)\varphi_r(\underline{r}_1)\varphi_s(\underline{r}_2)}{r_{12}} \delta_{\sigma_p \sigma_r} \delta_{\sigma_q \sigma_s}$$

- $\langle \varphi_a | \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \varphi_i \rangle = 0$ $\forall\, a, i$-re, ahol

$$\hat{J}_j |\varphi_i\rangle = \int d\underline{r}_2 \frac{\varphi_j^*(\underline{r}_2)\varphi_j(\underline{r}_2)}{r_{12}} |\varphi_i(\underline{r}_1)\rangle$$

$$\hat{K}_j |\varphi_j\rangle = \int d\underline{r}_2 \frac{\varphi_j^*(\underline{r}_2)\varphi_i(\underline{r}_2)}{r_{12}} |\varphi_j(\underline{r}_1)\rangle \cdot \delta_{\sigma_i \sigma_j}$$

és $\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$ a Fock-operátor

- $\hat{F}|\varphi_i\rangle$ ortogonális $\forall\, \varphi_a$-ra!

$$\Rightarrow \hat{F}|\varphi_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ji} |\varphi_j\rangle$$

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

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

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

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

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

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

$$\hat{\mathcal{F}}^\alpha a_i = \sum_{j=1}^{n_\alpha} \varepsilon_{ji}^\alpha a_j$$

$$\hat{\mathcal{F}}^\beta b_i = \sum_{j=1}^{n_\beta} \varepsilon_{ji}^\beta b_j$$

$\hat{\mathcal{F}}^\sigma$ maga is függ az a_i, b_i pályáktól!

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

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

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

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

— $\hat{h}$ természetesen nem függ az a_i, b_j pályától

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

- Az F operátor hermitikus
  - ~ a $\hat{h}$ op.-ról tudjuk
  - ~ a C. és K. operátorok:

$$\underbrace{\langle \varphi | \hat{\mathcal{J}}_i^{\alpha} | \psi \rangle}_{1e^- \text{ fv.-ek}} = \langle \overset{1}{\varphi} \overset{2}{a_i} | \overset{1}{\psi} \overset{2}{a_i} \rangle = \langle \hat{\mathcal{J}}_i^{\alpha} \varphi | \psi \rangle \qquad \hookrightarrow 2e^- \text{ integrál}$$

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

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 vesszőket elhagyjuk:

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

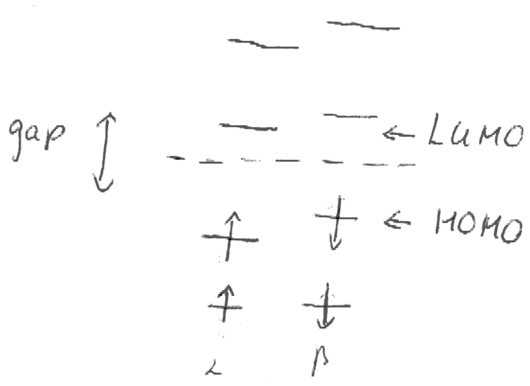
$$\hat{F}^{\beta} b_i = \varepsilon_i^{\beta} b_i \quad , \quad i = 1, \dots, n_\beta$$

- 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:

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

- 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.

$$\hat{F} = \begin{bmatrix} \text{occ.} & \phi \\ \phi & \text{virt} \end{bmatrix}$$



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

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

a virtuális pályára helyezett ē 1-el több ē-t „lát"! $\Rightarrow$ 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 $\sum$-ja nem azonos a HF energiával:

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

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

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

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

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

$\rightsquigarrow$ 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

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

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

$\rightsquigarrow$ 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

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

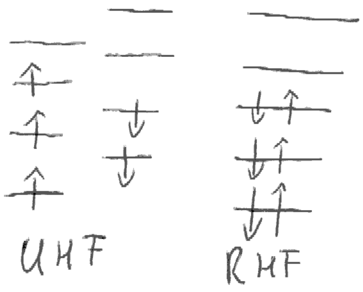
↳ N-1 ē-os rendszer, ahol az a_k pályáról hiányzik 1 ē!

$$E_{N-1}(a_k) = E_N - \varepsilon_k^a \qquad \varepsilon_k^a \sim \text{ionizációs energiák}$$

$$E_{N+1}(a_c) = E_N + \varepsilon_c^a \qquad \varepsilon_c^a \sim \text{elektron affinitások}$$

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

• Restricted Hartree-Fock módszer (RHF)



$n = n_\alpha = n_\beta$ occ. pályák száma

$a_i = b_i \;\; \forall i$-re $\Rightarrow \hat{J}_i^\alpha = \hat{J}_i^\beta = \hat{J}_i$

$\hat{F}^\alpha = \hat{F}^\beta = \hat{F}$

elég az egyik spinre megoldani a HF-egyenleteket

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i=1}^{n} (2J_i - K_i)$$

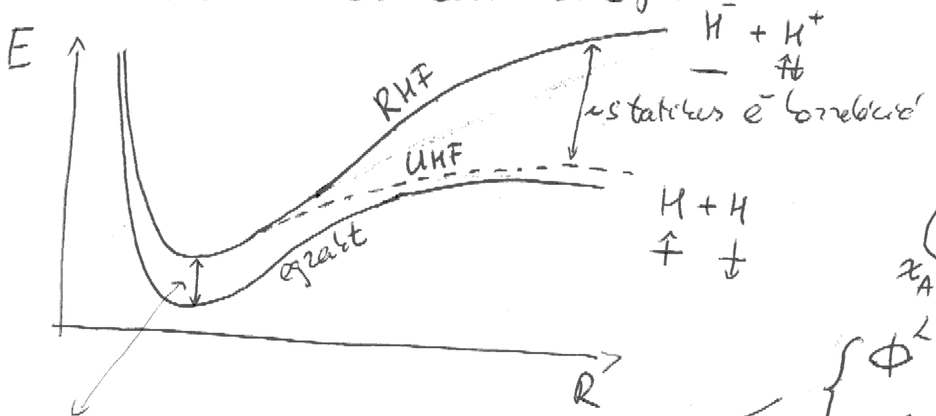
$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, \dots$$

$$E_{RHF} = \sum_{i=1}^{n} (\varepsilon_i + h_{ii})$$

- $E_{UHF} \leq E_{RHF}$ ~ az UHF-ben több az optimálható paraméter
- Az UHF ált. nem spin sf., az RHF viszont az (szinglet)
- A spin rögzítése csökkenti a szabad paraméterek számát $\Rightarrow$ nő („romlik") az energia ~ szimmetria dilemma

• Disszociációs katasztrófa

Stefan Grimme előadásából



~ dinamikus e^- korreláció

$$\begin{cases} \phi^\alpha = \chi_A^\alpha + c\,\chi_B^\alpha \\ \phi^\beta = c\,\chi_A^\beta + \chi_B^\beta \end{cases}$$

atompályák lin. komb.-ja (LCAO)

$c = 1$ esetén szimmetria-adaptált pályák

$\hat{i}\phi^\alpha = \phi^\alpha$

$\hat{i}$ inverziós operátora

$\Phi_{HF} = \hat{A}\,\phi_c^{\alpha}(1)\,\phi_c^{\beta}(2) \qquad c = 1 \Longrightarrow \Phi_{HF} = \Phi_{RHF}$

$$\Phi_{HF} = \underbrace{\hat{A}\,\chi_A^{\alpha}(1)\,\chi_B^{\beta}(2) + c^2\hat{A}\,\chi_B^{\alpha}(1)\,\chi_A^{\beta}(2)}_{\text{kovalens tagok}} + \underbrace{c\hat{A}\,\chi_A^{\alpha}(1)\,\chi_A^{\beta}(2) + c\hat{A}\,\chi_B^{\alpha}(1)\,\chi_B^{\beta}(2)}_{\text{ionos tagok}}$$

ionos tagok $\Leftrightarrow$ magas energiát adnak

disszociált esetben a c szerint optimálva c=0-át kapunk $\Rightarrow$

$$\Phi_{UHF} = \hat{A}\,\chi_A^{\alpha}(1)\,\chi_B^{\beta}(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\underbrace{\chi_A^{\alpha}(1)\,\chi_B^{\beta}(2) - \chi_A^{\alpha}(2)\,\chi_B^{\beta}(1)}\right)$$

$$\Phi_{UHF} = \chi_A^{\alpha}(1)\,\chi_B^{\beta}(2) \Longleftarrow$$

nem nulla, ha az r_1 és az r_2 az egyik ill. a másik atom közelében van $\Rightarrow$ ekkor az egyik tag nulla, a másik nem az.

(A spin és térbeli szimmetriát is biztosító alak: ${}^{1/3}\Phi = \hat{A}\,\chi_A^{\alpha}(1)\chi_B^{\beta}(2) \pm \hat{A}\,\chi_B^{\alpha}(1)\chi_A^{\beta}(2)$)
(+ szinglet, a − triplett m.o.) $\Downarrow$
determinánsok lin. kombinációja!

- Az RHF megoldás az ionos tagok miatt túl magas energiát ad.
- Az UHF jól disszociál, de megsérti a spin és térbeli szimmetriát:

$$\hat{i}\,\Phi_{UHF} \neq \Phi_{UHF}$$

$$\chi_A^{\alpha}(1)\,\chi_B^{\beta}(2) = \underbrace{\frac{1}{2}\left(\chi_A^{\alpha}(1)\,\chi_B^{\beta}(2) - \chi_A^{\beta}(1)\,\chi_B^{\alpha}(2)\right)}_{\text{szinglet}} + \underbrace{\frac{1}{2}\left(\chi_A^{\alpha}(1)\,\chi_B^{\beta}(2) + \chi_A^{\beta}(1)\,\chi_B^{\alpha}(2)\right)}_{\text{triplet}}$$

~ triplet instabilitás

- Végtelen távoli alrendszerek közös sf.-e szorzat alakú. Az UHF ilyen értelemben „jól viselkedik".
  $\Rightarrow$ a Hartree-Fock módszer méretkonzisztens:

$$H\Phi \underset{\uparrow}{=} (\hat{H}_A + \hat{H}_B)\,\Phi_A\Phi_B = \underbrace{(\hat{H}_A\Phi_A)}_{E_A}\Phi_B + \underbrace{(\hat{H}_B\Phi_B)}_{E_B}\Phi_A = (E_A + E_B)\,\Phi_A\Phi_B$$

az egzakt Φ-re

Hartree-Fockra: $\hat{F} = \hat{F}_A + \hat{F}_B \Rightarrow E_{UHF} = E_{UHF_A} + E_{UHF_B}$

- Hartree – Fock – Roothan egyenletek
  - gyakorlatban (mint a 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

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

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

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

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

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

$$\underline{\underline{F}}' \underline{c}'^i = \varepsilon_i \underline{c}'^i \quad \sim \text{ sima (pszeudo-) s.é. probléma}$$

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

A HF egyenletek megoldása a betöltött altér:

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

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

34/c

ahol $P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{n} C_\mu^i C_\nu^{i*}$ => a $\hat{P}$ altér megtalálása

$\underline{\underline{P}} = \sum_i \underline{c}^i \underline{c}^{i+} = \sum_i \underline{c}^i \circ \underline{c}^i$ egyenértékű a $\underline{\underline{P}}$ mátrix megtalálásával!

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

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

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

$\uparrow$

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

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

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

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

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

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

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

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

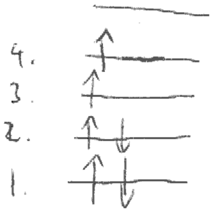
$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{\mu,\nu=1}^{m} C_\mu^{*i} C_\nu^i \langle \chi_\mu | \hat{F} + \hat{h} | \chi_\nu \rangle = \sum_{\mu,\nu=1}^{m} P_{\nu\mu} (\underline{\underline{F}} + \underline{\underline{h}})_{\mu\nu} =$$

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

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

- Restricted open-shell Hartree-Fock módszer [ROHF]

34/d



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

$n=4$

szimm. mátrixok

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

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

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

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

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

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

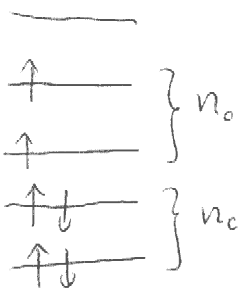
~ feltételes szélsőérték probléma

- példa az együtthatók meghatározására

„high-spin" eset

αααα αβαβ
ββββ βαβα

αααα
ββββ



$= \Phi_{ROHF}$

$$\left[E = \sum_{p=1}^{n_c} 2 h_{pp} + \sum_{q=n_c+1}^{n_c+n_o} h_{qq} + \sum_{p,q=1}^{n_c} (2 J_{pq} - K_{pq}) + \sum_{p=1}^{n_c} \sum_{q=n_c+1}^{n_c+n_o} (2 J_{pq} - K_{pq}) + \frac{1}{2} \sum_{p,q=n_c+1}^{n_c+n_o} (J_{pq} - K_{pq}) = \langle \Phi_{ROHF} | \hat{H} | \Phi_{ROHF} \rangle \right]$$

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