오비탈 : 단일입자(전자)의 파동함수.

우리가 사용하는것 : molecular orbitals -> 분자에서 단일 전자의 파동함수.

Hartree-Fock Approx.:

결국 슈뢰딩거 방정식을 풀고싶은데, 그 파동함수의 형태를 정확히 모른다.. 그래서 적당한 형태로 만들어야하는데, 상태는 반대칭 구조를 만족하므로, 이를 만족시키기위한 가장 쉬운방법은, “Slater Determinant”를 이용하는 것이다. 그러면 아래와같이 두가지 식을 만들 수 있다.

여기서 Variational principle을 적용하기위해 상태를 적절히 바꿔줄 수 있어야하는데, 이 변화는 각 스핀오비탈을 어떻게 선택하느냐에 따라 상태를 변화시킬수 있다.

에너지를 최소화 하는 방향으로 상태를 바꾸다보면, Hartree-Fock eq. 라고 불리는 아래의 고유방정식이 유도된다.

여기서는 Fock operator라고하며, 앞서 근사한 헤밀토니안을 1차항 버전으로 바꾼것이다. 그 Electronic structure 헤밀토니안은 전자-전자 Coulomb에 의한 항이 있었는데, 그거를 다른 전자들이 만드는 평균장을 통해 계산하여, i번째 전자의 위치만으로 그 에너지항을 계산할 수 있게된다.

이 근사에 따르면, 다체(전자) 문제를 1체문제로 치환할 수 있게된다.

Hartree-Fock 포텐셜이라고 불리는 는 그럼 뭐냐? 이는 i번째 전자가 느끼는 평균장 이다. 그 평균장은 i번째 이외의 스핀오비탈들을 통해 계산해야하므로, 는 에 의해 달라진다.