第五章 分子结构

An Introduction to Molecular Structure

§5.1 波恩–奥本海默近似
Born–Oppenheimer Approximation

定核近似或绝热近似，它基于以下假设：

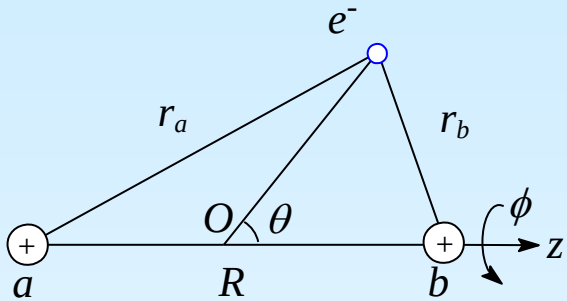
$m_e << m_n$，电子运动速度要远大于核的运动速度，当核的分布发生微小变化时，电子能够迅速调整其运动状态以适应新的核势场，而核对电子在其轨道上的迅速变化却不敏感。因此在研究电子运动时可以将核看成是固定的。

- 将分子整体平动、转动和核的振动运动分离出去；
- 考虑电子运动时，以分子质心作为坐标系原点，并令其随分子整体一起平移和转动，同时令各原子核固定在它们振动运动的某一瞬间位置上；
- 考虑核的运动时不考虑电子在空间的具体分布。

§ 5.2 氢分子离子 The Hydron Molecule Ion

5.2.1 H_2^+精确解

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}+\frac{1}{R}\right]\Psi=E\Psi$$



1/*R*为常数，与电子坐标无关，求解Schrödinger方程可先将其略去(不影响电子波函数，只是本征值上减少1/*R*)。

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}=\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}\right]\Psi_{el}=E_{el}\Psi_{el}$$

共焦椭圆坐标系　$0\le\phi\le2\pi,\ 1\le\xi\le\infty,\ -1\le\eta\le1$

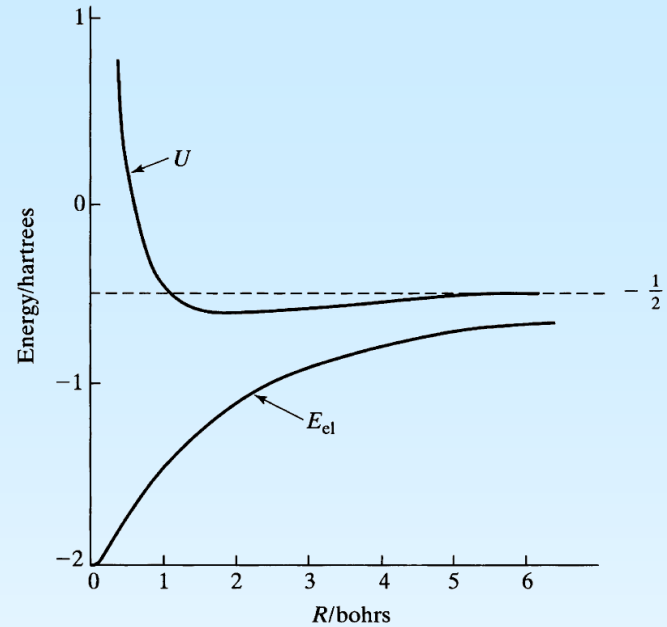
$$\xi=\frac{r_a+r_b}{R}\qquad \eta=\frac{r_a-r_b}{R}$$

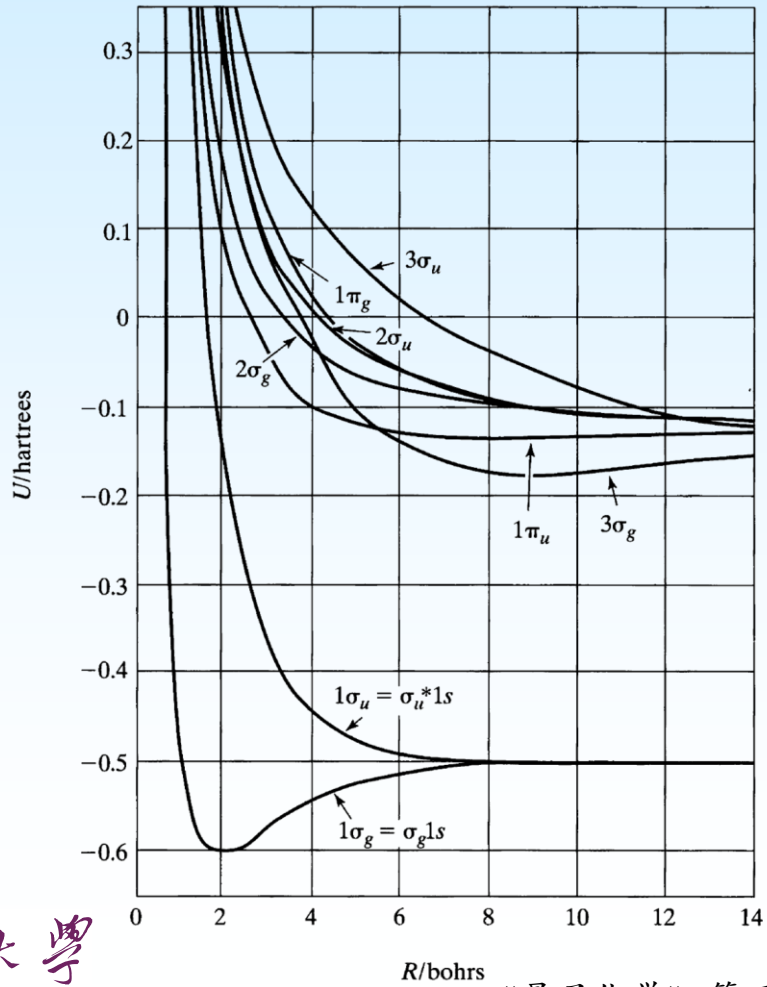
$$\nabla^2=\frac{4}{R^2(\xi^2-\eta^2)}\left[(\xi^2-1)\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+2\xi\frac{\partial}{\partial\xi}+(1-\eta^2)\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}-2\eta\frac{\partial}{\partial\eta}+\left(\frac{1}{\xi^2-1}+\frac{1}{\eta^2-1}\right)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

分子具有轴对称 $\hat{H}_{el}$ 与 $\hat{M}_z$ 对易

$$\psi_{el} = L(\xi)M(\eta)(2\pi)^{-1/2}e^{im\phi} \quad m=0, \pm1, \pm2, \ldots$$

$L(\xi)$与$M(\eta)$为无穷级数，因此没有代数式





$\hat{H}_{el}$中与ϕ有关的是$\partial^2/\partial\phi^2$ 电子能量只与m^2有关，除m=0外，电子能级都是双重简并的

$\lambda=\|m\|$	0	1	2	3	4
符号	σ	π	δ	ϕ	γ

奇函数用u(*ungerade*)表示
偶函数用g(*gerade*)表示

5.2.2 H_2^+近似解

采用原子轨道的线性组合(LCAO — Linear Combination of Atomic Orbitals)作为尝试变分函数

$$\phi_a = 1s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \qquad \phi_b = 1s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \qquad \psi = c_a\phi_a + c_b\phi_b$$

久期行列式 $\begin{vmatrix} H_{aa} - WS_{aa} & H_{ab} - WS_{ab} \\ H_{ba} - WS_{ba} & H_{bb} - WS_{bb} \end{vmatrix} = 0$

$$H_{aa} = \langle 1s_a | \hat{H} | 1s_a \rangle = H_{bb} = \langle 1s_b | \hat{H} | 1s_b \rangle$$

$$H_{ab} = \langle 1s_a | \hat{H} | 1s_b \rangle = \langle 1s_b | \hat{H} | 1s_a \rangle = H_{ba}$$

$$S_{aa} = \langle 1s_a | 1s_a \rangle = S_{bb} = \langle 1s_b | 1s_b \rangle = 1$$

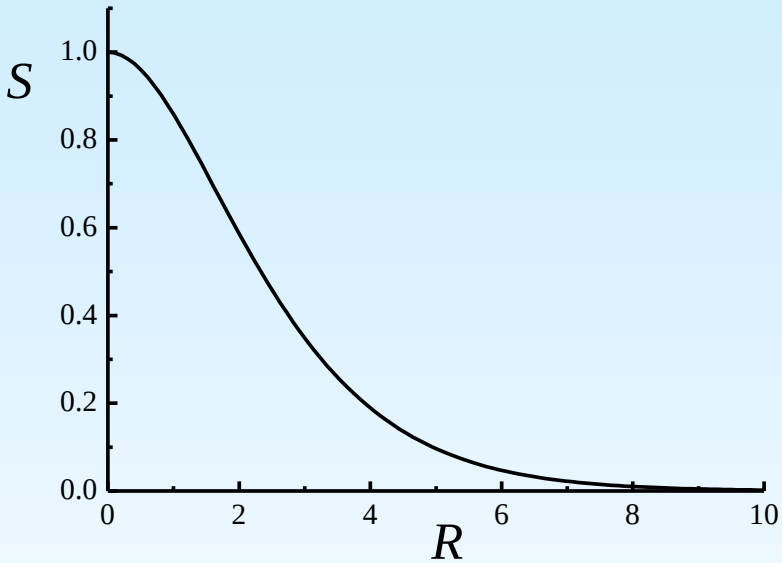
$$S_{ab} = \langle 1s_a | 1s_b \rangle = \langle 1s_b | 1s_a \rangle = S_{ba}$$

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W & H_{ab} - S_{ab}W \\ H_{ab} - S_{ab}W & H_{aa} - W \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{aa}-W=\pm(H_{ab}-S_{ab}W)$$

$$W_1=\frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}} \qquad W_2=\frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S_{ab}}$$

$$\psi_1=\frac{1s_a+1s_b}{\sqrt{2+2S_{ab}}} \qquad \psi_2=\frac{1s_a-1s_b}{\sqrt{2-2S_{ab}}}$$



❑ **重叠积分(overlap integral)**

S_{ab}反映两个原子轨道在空间的重叠程度

$$S_{ab}=\langle 1s_a|1s_b\rangle=\frac{1}{\pi}\int e^{-(r_a+r_b)}d\tau$$

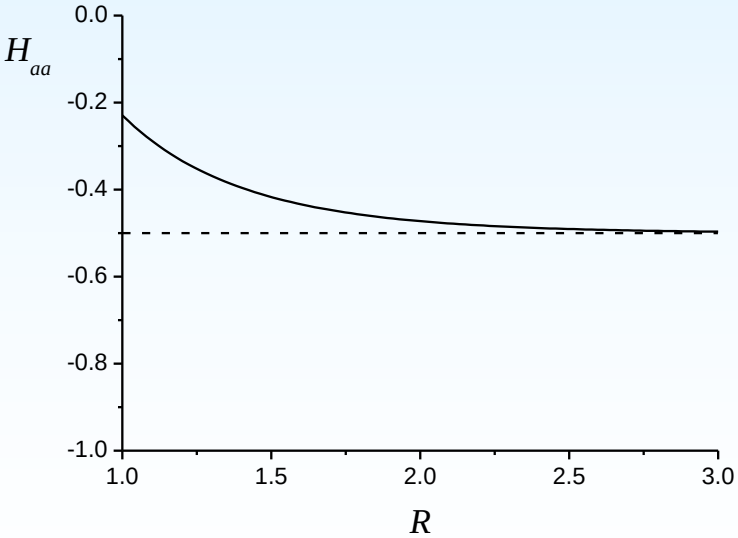
$$=\frac{1}{\pi}\int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}\int_0^{2\pi}e^{-R\xi}\frac{R^3}{8}(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\phi=e^{-R}(1+R+\frac{R^2}{3})$$

❑ 库仑积分(Coulomb integral) H_{aa}

$$H_{aa}=\left\langle 1s_a\middle|\hat{H}\middle|1s_a\right\rangle=\left\langle 1s_a\middle|\hat{H}_a\middle|1s_a\right\rangle+\frac{1}{R}\left\langle 1s_a\middle|1s_a\right\rangle-\left\langle 1s_a\middle|1/r_b\middle|1s_a\right\rangle$$

$$=E_H+\frac{1}{R}+\frac{1}{\pi}\int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}\int_0^{2\pi}\frac{2}{(\xi+\eta)R}e^{-(\xi+\eta)R}\frac{R^3}{8}(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\phi$$

$$=E_H+\left(\frac{1}{R}+1\right)e^{-2R}$$



H_{aa}与单个氢原子的能量差中包括了核b与以a为中心的电子的库仑相互作用，因此称**库仑积分**，通常用α表示。E_H为孤立氢原子能量，$1/R$是核间排斥能，当H_2^+是稳定分子时，库仑积分接近氢原子的能量

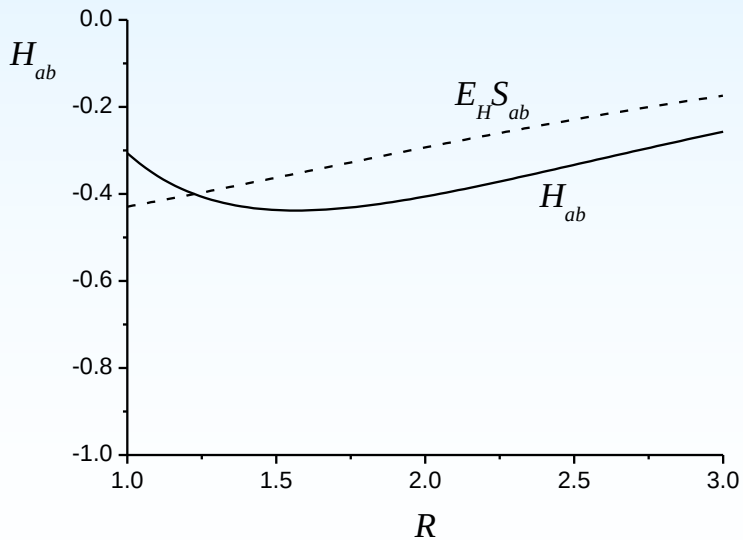
❑ 交换积分(resonance integral) H_{ab}

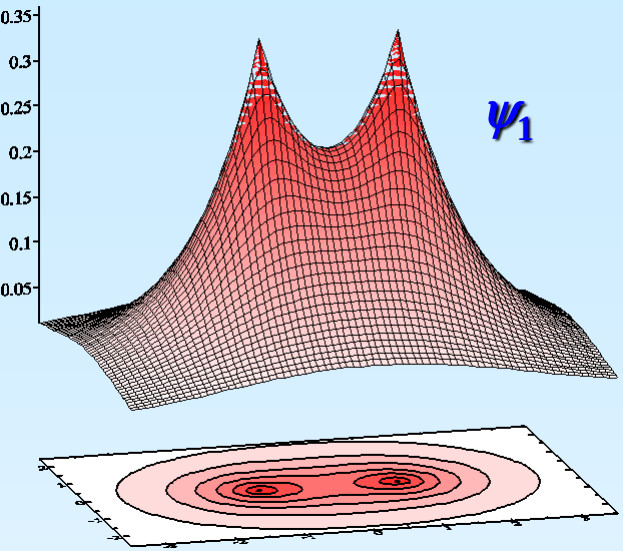
$$H_{ab}=\langle 1s_a|\hat{H}|1s_b\rangle=\langle 1s_a|\hat{H}_b|1s_b\rangle+\frac{1}{R}\langle 1s_a|1s_b\rangle-\langle 1s_a|1/r_a|1s_b\rangle$$

$$=E_H S_{ab}+\frac{1}{R}S_{ab}+\frac{1}{\pi}\int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}\int_0^{2\pi}\frac{2}{(\xi+\eta)R}e^{-\xi R}\frac{R^3}{8}(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\phi$$

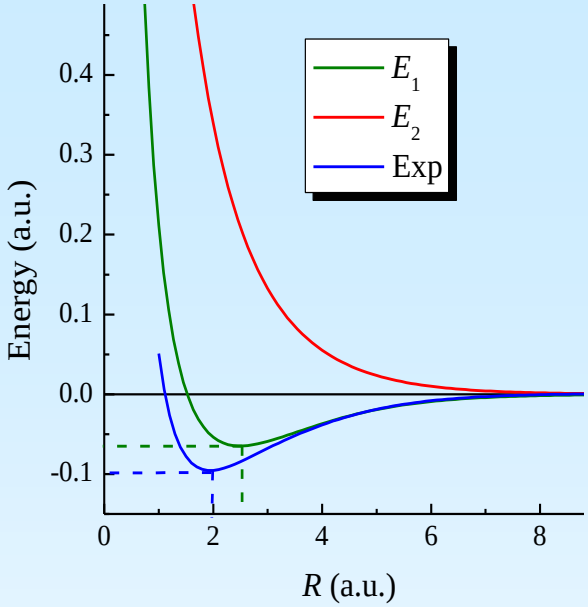
$$=\left[\left(E_H+\frac{1}{R}\right)(1+R+\frac{R^2}{3})-(R+1)\right]e^{-R}$$

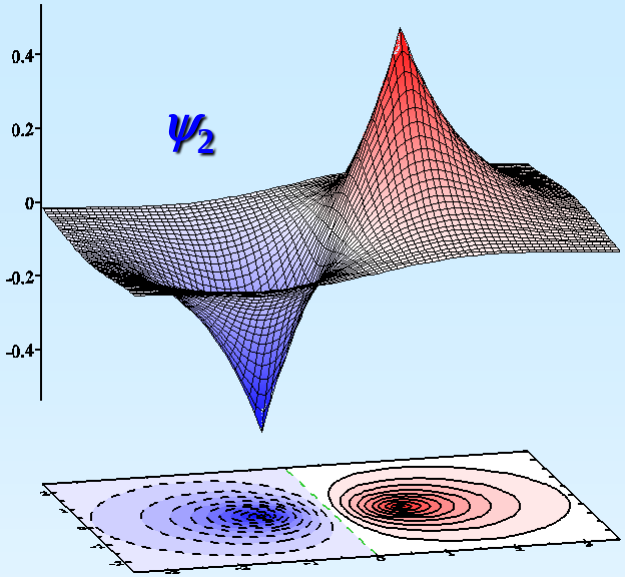
H_{ab}表明当电子同属两个或两个以上轨道时(如对于H_2^+体系，电子同属于ψ_a和ψ_b)，比它只属于单一轨道(ψ_a或ψ_b)具有更低的能量。这个能量降低来源于共振，因此称为**交换积分**。通常用β表示





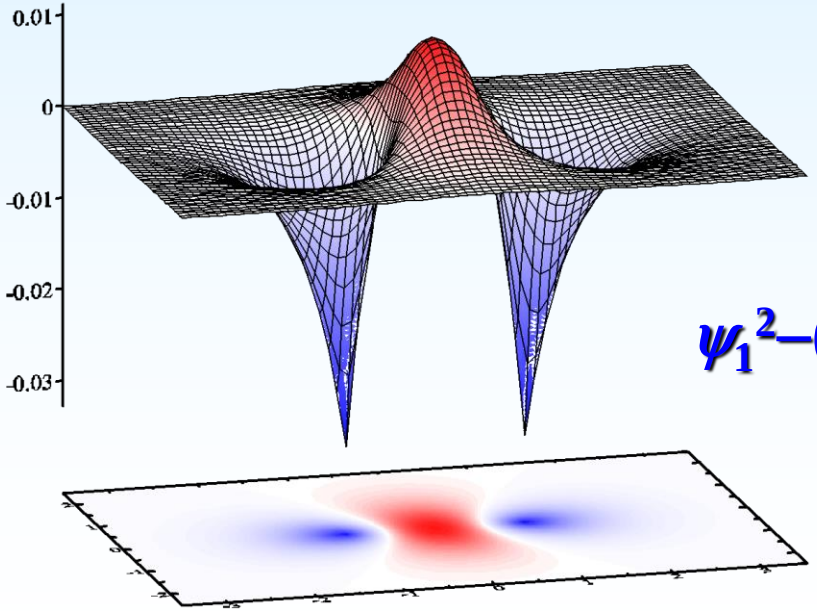
ψ_1





ψ_2

$R=2a_0$



$\psi_1^2-(1s_a^2+1s_b^2)/2$

指数变分法

从分子轨道波函数可知，R越大，近似与精确解差别越小，R=0时(He^+)，二者完全不同。可在指数上引入变分参数ζ修正氢原子轨道(在H_2^+中，电子同时受两核吸引，电子云分布应该比氢原子更为紧密)

$$\phi_a = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r_a} \qquad \phi_b = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r_b}$$

$$S_{ab} = e^{-\zeta R}(1+\zeta R+\frac{\zeta^2 R^2}{3})$$

$$H_{aa} = -\frac{1}{2}\zeta^2 - \zeta - \frac{1}{R} + \left(\frac{1}{R}+\zeta\right)e^{-2\zeta R}$$

$$\frac{\partial E_1}{\partial \zeta} = 0 \Longrightarrow \zeta(R_e)=1.07$$

$$H_{ab} = \frac{1}{2}\zeta^2 S_{ab} + \zeta(\zeta-2)(1+\zeta R)e^{-\zeta R}$$

加2p轨道 在指数变分法基础上，变分函数中引入2p轨道

$$\psi = [1s_a + c2p_{0a}] + [1s_b + c2p_{0b}]$$

	精确	LCAO	指数变分	加2p轨道
R_e(Å)	1.06	1.32	1.07	1.06
D_e(eV)	2.79	1.77	2.25	2.73

§ 5.3 Hartree–Fock自洽场方法

The Hartree-Fock SCF method

n个电子的多电子原子Hamilton算符

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{1}{r_{ij}} = \sum_i \hat{H}_i + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{1}{r_{ij}}$$

如不考虑$1/r_{ij}$，　$\psi(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$

$$\Psi^{(0)} = \psi_1(r_1\theta_1\phi_1)\psi_2(r_1\theta_1\phi_1)\cdots\psi_n(r_n\theta_n\phi_n)$$

则可分离为n个单电子单电子Schrödinger方程，解有明显误差
采用屏蔽系数σ，为经验方法。

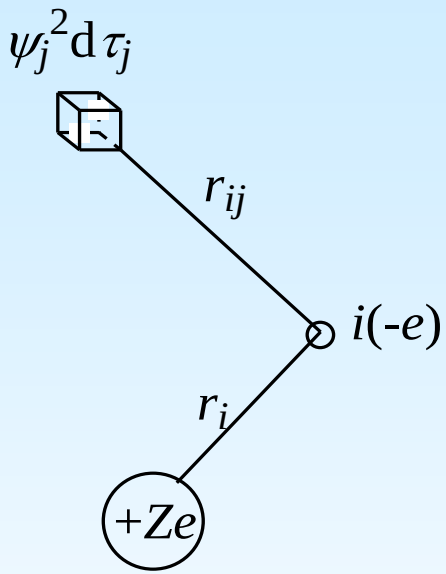
采用变分函数　$\Psi = \varphi_1(r_1\theta_1\phi_1)\varphi_2(r_1\theta_1\phi_1)\cdots\varphi_n(r_n\theta_n\phi_n)$

$$\varphi_i(r,\theta,\phi) = h_i(r_i)Y_{l_i m_i}(\theta_i,\phi_i) \longrightarrow \textbf{Hartree SCF method}$$

1928年Hartree提出了**自洽场方法**(Self Consistent Field Method)

n个电子的归一化单电子波函数分别为$\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$，电子$j$出现在空间某一微体积元$d\tau_j$的概率为$\psi_j^2 d\tau_j$，微体积元内电子$j$与电子$i$的排斥势能为$\psi_j^2 d\tau_j / r_{ij}$，

对电子j的整个空间积分，即可得到电子j与电子i的统计平均排斥能，其与电子j的坐标无关，只与电子i的坐标有关。



电子i的电子排斥势能$U(r_i)$为：$U(r_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\psi_j^2}{r_{ij}} d\tau_j$

第i个电子的单电子Schrödinger方程为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{\psi_j^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \psi_i = E_i \psi_i$$

Hartree 方程

为求解Hartree方程，Hartree引入中心势场近似，对势场函数作球形平均，使势场只是r的函数，进一步通过变量分离，获得原子的径向Hartree方程。这个方法是非线性积分—微分方程，只能用迭代逼近方法求解，大致过程如下：

1. 先给出原始势函数$V_j^{(0)}(r)$，得n个独立的常微分方程，解之；
2. 用求解的结果计算$V_j^{(1)}(r)$，重新得n个独立的常微分方程，重复解直到势函数$V_j^{(n)}(r)$与$V_j^{(n+1)}(r)$之差达到要求的精度。

Hartree方程最初是直观想象得出的，Slater发现，只需把体系的总状态波函数取为各电子单粒子波函数的乘积，就可通过变分原理，严格导出Hartree方程。

$$\Psi = \psi_1(r_1\theta_1\phi_1)\psi_2(r_1\theta_1\phi_1)\cdots\psi_n(r_n\theta_n\phi_n)$$

$$E = \sum_i \in_i - \sum_i \sum_{i>j} J_{ij} \qquad J_{ij} = \left\langle ij \middle| 1/r_{ij} \middle| ij \right\rangle$$

Hartree自洽场简单使用波函数乘积不符合Pauli原理，1930年，Fock与Slater采用由单电子自旋轨道组成的Slater行列式作为多电子原子波函数

$$\Psi(1,2,3,\cdots,N)=\left|\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(N)\right|$$

$$E=\int\Psi^*(1,2,\cdots,N)\hat{H}\Psi(1,2,\cdots,N)d\tau$$

$$=\int\left|\phi_1(1)\phi_2(2)\right.$$

$$=\sum_i H_{ii}+\sum_i\sum_{j>i}(J_{ij}-K_{ij})$$

$$H_{ii}=\int\psi_i^*(i)\hat{H}_i\psi_i(i)d\tau_i=\left\langle i\left|\hat{H}_i\right|i\right\rangle$$ **核实积分**

$$J_{ij}=\int\psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\frac{1}{r_{ij}}\psi_i(1)\psi_j(2)d\tau_1d\tau_2=\left\langle ij\left|1/r_{ij}\right|ij\right\rangle$$ **Coulumb积分**

$$K_{ij}=\int\psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\frac{1}{r_{ij}}\psi_i(2)\psi_j(1)d\tau_1d\tau_2=\left\langle ij\left|1/r_{ij}\right|ji\right\rangle$$ **交换积分**

Coulumb积分J_{ij}是 i 和 j 电子之间的排斥能；
K_{ij}是I 电子与自旋平行的j电子间的交换能，即由于自旋平行电子相互规避而抵消掉的i和j电子之间排斥作用的那一部分，如 i 与 j 两个电子自旋反平行，K_{ij}=0

由变分原理和单电子波函数间正交归一的条件，可得Hartree-Fock方程：

$$\left[\hat{H}_i + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)\right]\psi_i^{SCF}(1) = \varepsilon_i^{SCF}(1) \qquad (i = 1, 2, \cdots, n)$$

求解Hartree-Fock方程，需要用自洽场的方法

特别注意：体系总能量并非是每个电子轨道能量的加和

$$E = \sum_i \varepsilon_i^{SCF} - \sum_i \sum_{i>j} (J_{ij} - K_{ij})$$

§5.4 自洽场分子轨道法

多电子体系，根据分子轨道理论，每个电子近似看成处于某个分子轨道中(MO, 单电子波函数)，整个分子的波函数，可由分子轨道的乘积描述(含2n个电子的闭壳层分子)：

$$\Psi(1,2,\cdots,2n)=\frac{1}{\sqrt{2n!}}\begin{vmatrix}\psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) & \cdots & \psi_n(1) & \bar{\psi}_n(1)\\ \psi_1(2) & \bar{\psi}_1(2) & \cdots & \psi_n(2) & \bar{\psi}_n(2)\\ \cdots & \cdots & & \cdots & \cdots\\ \psi_1(2n) & \bar{\psi}_1(2n) & \cdots & \psi_n(2n) & \bar{\psi}_n(2n)\end{vmatrix}$$

简写： $\Psi(1,2,\cdots,2n)=\left|\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)\right|$

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{2n}\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}}\right]+\sum_{i>j}\sum_{i=1}^{2n}\frac{1}{r_{ij}}=\sum_{i=1}^{2n}\hat{h}(i)+\sum_{i>j}\sum_{i=1}^{2n}\frac{1}{r_{ij}}$$

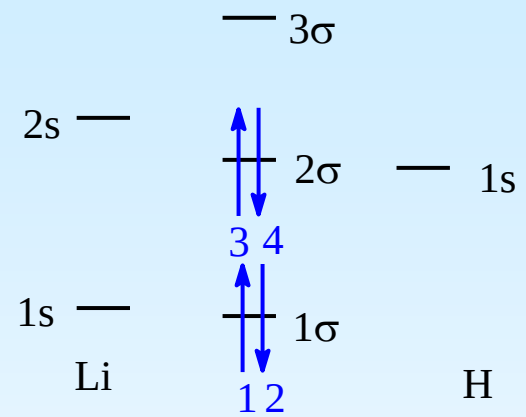
i指电子，α指原子核

$$\boxed{E_{ele}=\left\langle\Psi\middle|\hat{H}\middle|\Psi\right\rangle=2\sum_{i=1}^{n}H_{ii}+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})}$$

例：计算LiH分子的总电子能量

$$\psi_1=\psi_{1\sigma}=c_1\psi_{Li1s}+c_2\psi_{Li2s}+c_3\psi_{H1s}\simeq c_4\psi_{Li1s}$$

$$\psi_2=\psi_{2\sigma}=c_1'\psi_{Li1s}+c_2'\psi_{Li2s}+c_3'\psi_{H1s}\simeq c_5\psi_{Li2s}+c_6\psi_{H1s}$$



$$\Psi(1,2,3,4)=\left|\psi_{1\sigma}(1)\bar{\psi}_{1\sigma}(2)\psi_{2\sigma}(3)\bar{\psi}_{2\sigma}(4)\right|$$

$$E_{ele}=2\sum_{i=1}^{2}\left\langle\psi_i\left|\hat{h}_i\right|\psi_i\right\rangle+\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}(2J_{ij}-K_{ij})$$

$$=2\left[\left\langle\psi_{1\sigma}\left|\hat{h}\right|\psi_{1\sigma}\right\rangle+\left\langle\psi_{2\sigma}\left|\hat{h}\right|\psi_{2\sigma}\right\rangle\right]+(2J_{11}+2J_{12}+2J_{21}+2J_{22}-K_{11}-K_{12}-K_{21}-K_{22})$$

$J_{11}=K_{11}$，$J_{22}=K_{22}$，$J_{12}=J_{21}$，$K_{12}=K_{21}$

$$E_{ele}=2(\varepsilon_{1\sigma}+\varepsilon_{2\sigma})+(J_{11}+J_{22}+4J_{12}-2K_{12})$$

$$=2(\varepsilon_{1\sigma}+\varepsilon_{2\sigma})+(J_{1\sigma,1\sigma}+J_{2\sigma,2\sigma}+4J_{1\sigma,2\sigma}-2K_{1\sigma,2\sigma})$$

电子1与电子2排斥能$J_{1\sigma,1\sigma}$
电子3与电子4排斥能$J_{2\sigma,2\sigma}$
电子1与电子3,4排斥能$2J_{1\sigma,2\sigma}$
电子2与电子3,4排斥能$2J_{1\sigma,2\sigma}$
电子1,3，电子2,4自旋平行
这两对电子间排斥能减去$2K_{1\sigma,2\sigma}$

设想每个电子在各原子核及其它电子所产生的平均势场运动，
每个电子服从一个单电子Schrödinger方程：

$$\hat{h}_{eff}(i)\psi(i)=\varepsilon\psi(i) \qquad \hat{h}_{eff}=-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}}+\sum_j V_{ij}(i)$$

设一个闭壳层分子具有$2n$个电子充满n个分子轨道$\psi_1,\psi_2,\ldots,\psi_n$，则其波函数和总电子能量

$$\Psi(1,2,\cdots,2n)=\left|\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)\right|$$

$$E_{ele}=\left\langle\Psi\left|\hat{H}\right|\Psi\right\rangle=2\sum_{i=1}^{n}H_{ii}+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})$$

可采用变分法使体系的波函数逼近体系的精确解，即令$\psi_1,\psi_2,\ldots,\psi_n$在保持分子轨道相互正交($\langle i|j\rangle=\delta_{ij}$)的条件下，寻找$E_{ele}$的极小值，可求得一套“单电子的Schrödinger方程”

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha 1}}\right]\psi_i(1)+\sum_j(2\hat{J}_j-\hat{K}_j)\psi_i(1)=\varepsilon_i^{SCF}\psi_i(1)$$

$$\hat{F}(1)\psi_i(1)=\varepsilon_i^{SCF}\psi_i(1) \qquad (i=1,2,\cdots,n)$$

Fock算符

$$\hat{J}_j\psi_i(1)=\left[\int\frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}}d\tau_2\right]\psi_i(1)$$ **Coulomb算符**

$$\hat{K}_j\psi_i(1)=\left[\int\frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}}d\tau_2\right]\psi_i(1)$$ **交换算符**

先假定一套$\{\psi_j^0\}$，算出Coulomb算符和交换算符，解微分方程组，得到n个单电子本征函数$\{\psi_j^1\}$及相应的本征值，这样一直迭代下去，直到轨道不发生变化(本征值也不再变化)为止，最后得到的一组分子轨道就是自洽场分子轨道。

$$\varepsilon_i^{SCF}=\langle\psi_i|\hat{F}|\psi_i\rangle=\langle\psi_i|\hat{h}|\psi_i\rangle+\sum_j\left[2\langle\psi_i|\hat{J}_i|\psi_i\rangle-\langle\psi_i|\hat{K}_i|\psi_i\rangle\right]$$

$$=H_{ii}+\sum_j(2J_{ij}-K_{ij})$$

$\varepsilon_i^{\mathrm{SCF}}=-I_i$

近似等于该分子轨道上电子电离能的负值

$$E_{ele}=2\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i^{SCF}-\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})$$

分子总电子能不等于各单电子轨道能的和

对波函数为 $\Psi(1,2,\cdots,2n)=\left|\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\cdots\psi_n(2n-1)\bar{\psi}_n(2n)\right|$

的体系，空间一点(坐标为R)找到其中任一个电子的概率密度—“电荷密度”为

$$\rho(R)=2\sum_{i=1}^{n}\psi_i^*(R)\psi_i(R)=2\sum_{i=1}^{n}\left|\psi_i(R)\right|^2$$

若每个分子轨道ψ_i用原子轨道ϕ_μ的线性组合表示 $\psi_i=\sum_\mu c_{\mu i}\phi_\mu$

$$\rho(R)=2\sum_{i=1}^{n}\left[\sum_\mu c_{\mu i}^*\phi_{\mu i}^*(R)\right]\left[\sum_\nu c_{\nu i}\phi_{\nu i}(R)\right]=2\sum_{i=1}^{n}\left[\sum_{\mu,\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i}\phi_{\mu i}^*(R)\phi_{\nu i}(R)\right]$$

$$=\sum_{\mu,\nu}\left\{2\sum_{i=1}^{n}c_{\mu i}^* c_{\nu i}\right\}\left\{\phi_{\mu i}^*(R)\phi_{\nu i}(R)\right\}=\sum_{\mu,\nu}P_{\mu\nu}\phi_{\mu i}^*(R)\phi_{\nu i}(R)$$

$$P_{\mu\nu}=2\sum_{i=1}^{n}c_{\mu i}^* c_{\nu i}$$ **“密度矩阵”的矩阵元**

将 $\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i}\phi_\mu$ 代入总电子能表示式(ϕ_μ取实函数形式)

$$E_{ele} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)\right]$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(1)\phi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)d\tau_1 d\tau_2$$

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1)\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha 1}}\right]\phi_\mu(1)d\tau_1$$

调整$c_{\mu i}$使E_{ele}为极小，并保持分子轨道正交，得出的条件是一组代数方程(**Roothaan方程**)

$$\boxed{\sum_{\nu} c_{\nu i}\left[F_{\mu\nu} - \varepsilon_i^{SCF} S_{\mu\nu}\right] = 0}$$

$$\boxed{F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)\right]}$$

Roothaan方程是一组代数方程

$$
\begin{cases}
\mu=1 & c_1(F_{11}-\varepsilon^{SCF}S_{11})+c_2(F_{12}-\varepsilon^{SCF}S_{12})+\cdots+c_n(F_{1n}-\varepsilon^{SCF}S_{1m})=0 \\
\mu=2 & c_2(F_{21}-\varepsilon^{SCF}S_{21})+c_2(F_{22}-\varepsilon^{SCF}S_{22})+\cdots+c_n(F_{2n}-\varepsilon^{SCF}S_{2m})=0 \\
\text{[redacted]} & \\
\mu=m & c_m(F_{m1}-\varepsilon^{SCF}S_{m1})+c_2(F_{m2}-\varepsilon^{SCF}S_{m2})+\cdots+c_m(F_{mm}-\varepsilon^{SCF}S_{mm})=0
\end{cases}
$$

若已知Fock矩阵的矩阵元$F_{\mu\nu}$及原子轨道间的重叠积分$S_{\mu\nu}$，则可求解该方程组。若有非零解，必须有：

$$\det\left|F_{\mu\nu}-\varepsilon^{SCF}S_{\mu\nu}\right|=0$$

可解出m个解$\varepsilon_1^{\mathrm{SCF}}, \varepsilon_2^{\mathrm{SCF}},\ldots \varepsilon_m^{\mathrm{SCF}}$，每一个解可求得一组系数$c_1, c_2,\ldots c_m$。

例：LiH LCAO-MO SCF过程

$$\psi = c_1\phi_{\mathrm{Li}1s} + c_2\phi_{\mathrm{Li}2s} + c_3\phi_{\mathrm{H}1s}$$

Step 1. 选取ψ_i的9个系数(常用EHMO)假定

$$\psi_1 = c_{11}\phi_{\mathrm{Li}1s} + c_{21}\phi_{\mathrm{Li}2s} + c_{31}\phi_{\mathrm{H}1s}$$
$$\psi_2 = c_{12}\phi_{\mathrm{Li}1s} + c_{22}\phi_{\mathrm{Li}2s} + c_{32}\phi_{\mathrm{H}1s}$$
$$\psi_3 = c_{13}\phi_{\mathrm{Li}1s} + c_{23}\phi_{\mathrm{Li}2s} + c_{33}\phi_{\mathrm{H}1s}$$

Step 2. 从系数可计算出$P_{\mu\nu}$，再根据原子轨道$\phi_{\mathrm{Li}1s}$, $\phi_{\mathrm{Li}2s}$, $\phi_{\mathrm{H}1s}$的具体形式，算出$S_{\mu\nu}$和$(\mu\nu|\lambda\sigma)$，进而求Fock矩阵元$F_{\mu\nu}$

Step 3. 将$S_{\mu\nu}$和$F_{\mu\nu}$代入久期方程求出三个本征值$\varepsilon_1^{\mathrm{SCF}}$, $\varepsilon_2^{\mathrm{SCF}}$, $\varepsilon_3^{\mathrm{SCF}}$和三个本征向量

$$\psi_1' = c_{11}'\phi_{\mathrm{Li}1s} + c_{21}'\phi_{\mathrm{Li}2s} + c_{31}'\phi_{\mathrm{H}1s}$$
$$\psi_2' = c_{12}'\phi_{\mathrm{Li}1s} + c_{22}'\phi_{\mathrm{Li}2s} + c_{32}'\phi_{\mathrm{H}1s}$$
$$\psi_3' = c_{13}'\phi_{\mathrm{Li}1s} + c_{23}'\phi_{\mathrm{Li}2s} + c_{33}'\phi_{\mathrm{H}1s}$$