

Стаціонерне рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad (1)$$

з оператором Гамільтона \hat{H} , хвильовою функцією Φ та відповідними власними значеннями енергії E . Зазначу лише, що ми працюємо в рамках апроксимації Борна-Оппенгеймера і звертаємося до багатьох підручників для більш детальної інформації.

Існує набір правил, яким повинна підкорятися хвильова функція:

- 1) Це скаляр, який може бути дійсним або комплексним, але добуток сам по собі з його комплексно спряженою версією завжди додатний і дійсний:

$$0 \leq \Phi^*\Phi = |\Phi|^2$$

- 2) Імовірність знаходження всіх n електронів у всьому просторі \mathbb{V} дорівнює одиниці, отже, функція нормована:

$$n = \int_{\mathbb{V}} |\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)|^2 d(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$$

- 3) Значення хвильової функції має занулятись в нуль на нескінченності:

$$0 = \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \infty} |\Phi(\mathbf{x})|$$

- 4) Хвильова функція має бути неперервною та двічі диференційованою через диференціальний оператор другого порядку для кінетичної енергії \hat{T}_c , що входить до \hat{H} .
- 5) Хвильова функція підкоряється принципу Паулі (антисиметрична по відношенню до перестановки пар електронів місцями):

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = -\Phi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$$

Одним з найпростіших методів наближеного розв'язання цієї проблеми є метод Хартрі-Фока. У ньому пробна хвильова функція Φ встановлюється як визначник Слейтера:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_n) & \phi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}$$

Очікуване значення енергії у формалізмі Хартрі-Фока встановлюється, використовуючи як

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle.$$

При чому, варіаційний принцип стверджує, що очікуване значення енергії для будь-якої пробної хвильової функції більше, ніж власне значення енергії справжнього основного стану.

Пропускаючи деякі основні частини виведення, приходимо до виразу для енергії:

$$E = \sum_i^n \langle \phi_i | \hat{H}^c | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \langle \phi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \phi_i \rangle$$

де

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(1)f(1) &= f(1) \int \frac{|\phi_j(2)|^2}{r_{12}} dV_2, \\ \hat{K}_j(1)f(1) &= \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dV_2, \end{aligned}$$

де f — довільна функція, а інтеграли — по всьому простору.

Щоб знайти найкраще наближення для одноелектронних хвильових функцій ϕ_i , ми вводимо множники Лагранжа λ , мінімізуючи енергію щодо вибраних нами умов. Ці умови включають, що молекулярні орбіталі ортонормовані:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & , \text{for } i \neq j \\ 1 & , \text{for } i = j \end{cases}$$

Я знову пропускаю більшу частину і просто покажу вам кінцевий вираз:

$$\sum_j \lambda_{ij} |\phi_j\rangle = \hat{F}_i |\phi_i\rangle$$

з оператором Фока, визначеним як

$$\hat{F}_i = \hat{H}^c + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

з $i = 1 \dots n$, загальна кількість електронів.

Ми можемо перетворити ці пробні хвильові функції ϕ_i на канонічні орбіталі ϕ'_i (молекулярні орбіталі) і отримати задачу на знаходження (псевдо)власних значень ε_i та (псевдо)власних функцій ϕ'_i :

$$\hat{F}_i \phi'_i = \varepsilon_i \phi'_i. \quad (\text{Fock})$$

Це рівняння насправді добре визначено лише для зайнятих орбітальей, і це орбіталі, які дають найменшу енергію¹.

¹На практиці цей формалізм можна розширити, включивши також віртуальні (незайняті) молекулярні орбіталі (наприклад, в методі конфігураційної взаємодії)

До цього часу ми взагалі не використовували жодних атомних орбіталей. Це наступний крок, щоб знайти наближення для розв'язання цих все ще досить складних рівнянь. ЛКАО — метод суперпозиції. У цьому підході ми відображаємо скінченну множину k атомних (спін-) орбіталей χ_a на іншу скінченну множину n молекулярних (спін-) орбіталей ϕ'_i . Вони пов'язані один з одним за допомогою виразу:

$$\begin{aligned}\phi'_i(\mathbf{x}) &= c_{i,1}\chi_1(\mathbf{x}) + c_{i,2}\chi_2(\mathbf{x}) + \cdots + c_{i,m}\chi_m(\mathbf{x}) \\ \phi'_i(\mathbf{x}) &= \sum_{a=1}^m c_{i,a}\chi_a(\mathbf{x})\end{aligned}\quad (\text{LCAO})$$

Підставимо (LCAO) в (Fock) і домножимо зліва на $\langle \chi_a |$:

$$\sum_{b=1}^m c_{ib} \langle \chi_a | \hat{F}_i | \chi_b \rangle = \varepsilon_i \sum_{b=1}^m c_{ib} \langle \chi_a | \chi_b \rangle.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{i,1}(F_{11} - \varepsilon_i S_{11}) + c_{i,2}(F_{12} - \varepsilon_i S_{12}) + \dots + c_{i,m}(F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m}) = 0, \\ c_{i,1}(F_{21} - \varepsilon_i S_{21}) + c_{i,2}(F_{22} - \varepsilon_i S_{22}) + \dots + c_{i,m}(F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m}) = 0, \\ \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \\ c_{i,1}(F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1}) + c_{i,2}(F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2}) + \dots + c_{i,m}(F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm}) = 0. \end{array} \right. \quad (2)$$

Невідомими тепер будуть коефіцієнти c_{ib} , число яких m штук. Але ж у нас ще залишились невідомими ε_i . Для їх знаходження, треба використати той факт, що для нетривіальних коренів треба виконання умови:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \cdots & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2} & \cdots & F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

Це рівняння m -ї ступені відносно ε_i -х, тому і розв'язків має бути m штук $\varepsilon = \{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m\}$. Підставляючи одне із цих значень в рівняння (2) (наприклад ε_2), отримуємо в якості розв'язка коефіцієнти $\{c_{21}, c_{22}, \dots, c_{2m}\}$. А знаючи ці коефіцієнти, з формули (LCAO) отримуємо орбіталь ϕ_2 . Аналогічно, отримуємо всі m -штуки орбіталей. Тобто, якщо у нас було n електронів, а заодно мало бути і n орбіталей, то ввівши m штук базисних функцій, ми розширили число орбіталей до m , а отже деяке число з цих орбіталей ($m - n$) не будуть зайнятими. Іх орбіталі і називаються віртуальними.

1) <https://chemistry.stackexchange.com/questions/16175/what-is-the-point-of-introducing-virtual-orbitals-in-hartree-fock-calculations?rq=1>

- 2) <https://chemistry.stackexchange.com/questions/6580/lcao-linear-combination-of-atomic-orbitals-and-phases/15117#15117>
- 3) <https://chemistry.stackexchange.com/questions/143776/origin-of-virtual-molecular-orbitals-in-hartree-fock-equations>