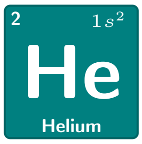
Процедура розв'язку рівнянь Хартрі-Фока для атома 

1. Оператори кулонівсьої та обмінної взаємодії

$$\hat{J}_j\varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2\ \varphi_i(1),$$
$$\hat{K}_j\varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2\ \varphi_j(1).$$

2. Рівняння Хартрі-Фока

Рівняння Хартрі-Фока для для гелію:

$$\hat{h}(1)\varphi_1(1) + \left(\int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2\ \varphi_1(1) - \int \frac{\varphi_2^*(2)\varphi_1(2)}{r_{12}} d\mathcal{V}_2\ \varphi_2(1)\right) = \varepsilon_1\varphi_1(1),$$
$$\hat{h}(2)\varphi_2(2) + \left(\int \frac{\varphi_1^*(1)\varphi_1(1)}{r_{12}} d\mathcal{V}_1\ \varphi_2(2) - \int \frac{\varphi_1^*(1)\varphi_2(1)}{r_{12}} d\mathcal{V}_1\ \varphi_1(2)\right) = \varepsilon_2\varphi_2(2),$$

Якщо оболонки замкнені, то $\varphi_1 = \phi\alpha$, $\varphi_2 = \phi\beta$, то рівняння приймуть вигляд:

$$\hat{h}(1)\phi(1) + \int \frac{\phi^*(2)\phi(2)}{r_{12}} dV_2\ \phi(1) = \varepsilon_1\phi(1),$$
$$\hat{h}(2)\phi(2) + \int \frac{\phi^*(1)\phi(1)}{r_{12}} dV_1\ \phi(2) = \varepsilon_2\phi(2).$$

Оскільки електрони не розрізненні, то нам фактично доводиться розв'язувати одне рівняння:

$$\hat{h}(1)\phi(1) + \int \frac{\phi^*(2)\phi(2)}{r_{12}} dV_2 \; \phi(1) = \varepsilon_1 \phi(1). \tag{1}$$

Розв'язок другого рівняння аналогічний, за винятком номера електрона.

Представимо орбіталь у вигляді:

$$\phi = \sum_{s=1}^{M} c_s \chi_s,$$

і підставимо у рівняння (1):

$$\sum_{s=1}^{M} c_s \hat{h}(1)\chi_s(1) + \sum_{t=1}^{M}\sum_{u=1}^{M} c_t^* c_u \int \frac{\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} d2 \; \sum_{s=1}^{M} c_s \chi_s(1) = \sum_{s=1}^{M} c_s \varepsilon \chi_s(1).$$

Домножаємо останнє рівняння на $\chi_r^*(1)$ і інтегруємо:

$$\sum_{s=1}^{M} c_s h_{rs} + \sum_{s=1}^{M} c_s \sum_{t=1}^{M}\sum_{u=1}^{M} c_t^* c_u \int \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} d1d2 = \sum_{s=1}^{M} c_s \varepsilon S_{rs}.$$

$$\sum_{s=1}^{M} c_s \left(h_{rs} + \sum_{t=1}^{M}\sum_{u=1}^{M} c_t^* c_u \int \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} d1d2 - \varepsilon S_{rs} \right) = 0.$$

$$\sum_{s=1}^{M} c_s \left(h_{rs} + \sum_{t=1}^{M}\sum_{u=1}^{M} c_t^* c_u (rs|tu) - \varepsilon S_{rs} \right) = 0.$$

$$\sum_{s=1}^{M} c_s \left(h_{rs} + \sum_{t=1}^{M}\sum_{u=1}^{M} P_{tu} (rs|tu) - \varepsilon S_{rs} \right) = 0.$$

$$\sum_{s=1}^{M} c_s \left(F_{rs} - \varepsilon S_{rs} \right) = 0. \tag{2}$$

Введені традиційні позначення:

$$h_{rs} = \left\langle \chi_r(1) \middle| \hat{h}(1) \middle| \chi_s(1) \right\rangle,$$

$$(rs|tu) = \int \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} d1d2.$$

$$P_{tu} = c_t^* c_u.$$

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_{t=1}^{M}\sum_{u=1}^{M} P_{tu}(rs|tu).$$

$$S_{rs} = \langle \chi_r(1) | \chi_s(1) \rangle,$$

Для нетривіальних розв'язків, повинні виконуватись рівняння:

$$\det \left(F_{rs} - \varepsilon S_{rs} \right) = 0$$

Це секулярне рівняння, корені якого дають орбітальні енергії ε.

Література

[1] Ira. N. Levine. *Quantum Chemistry*. English. 7th ed. Pearson, 2014. 714 pp. ISBN: 978-0321803450.