

9.04.2004
§ 8

Метод Хартри - Рока

Волновую φ -уно берут в виде одного слэтеровского детерминанта:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_i \chi_j \dots \chi_N\rangle \quad (\text{нормировка!})$$

Э пробная φ -уно $E[\varphi] = \langle \varphi^* | \hat{H} | \varphi \rangle$ — функционал;

пусть φ претерпело малое изменение $\delta\varphi$:

$$\varphi \rightarrow \varphi + \delta\varphi; \quad E \rightarrow E + \delta E \quad (\text{первая вариация}$$

энергии: (φ предположим действительной)

$$\begin{aligned} \langle \varphi^* + \delta\varphi^* | \hat{H} | \varphi + \delta\varphi \rangle &= E[\varphi] + \langle \delta\varphi^* | \hat{H} | \varphi \rangle + \\ &+ \langle \varphi^* | \hat{H} | \delta\varphi \rangle + \dots = E[\varphi] + \delta E \quad (\text{ограничимся первой} \\ &\text{вариацией}). \end{aligned}$$

Заметим, что $\delta\varphi$ сходен с оператором

δ :

$$\delta \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \langle \delta\varphi | \hat{H} | \varphi \rangle + \langle \varphi | \hat{H} | \delta\varphi \rangle.$$

В методе φ выбирают так, чтобы функционал был минимизирован:

$$\delta E = 0.$$

Возьмем „начальный“ слэтеровский детерминант:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle.$$

χ_i , как известно, ортогональны:

$$\int \chi_i^*(1) \chi_j(1) dt \equiv \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Построим вспомогательный функционал

(„лагранжиан“): — метод неопр множителей
Лагранжа

$$\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = E_0[\{\chi_i\}] - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij})}_{=0}$$

По формуле Слэтера:

$$E_0[\{\chi_i\}] = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle)$$

ϵ_{ij} — элементы некоторой эрмитовой матрицы.

22

Доказать, что $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*$.

Лагранжиану E должен отвечать один и тот же минимум: приравняем вариацию к нулю:

$$\delta \mathcal{L} = \delta E - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} \delta \langle ii | jj \rangle = 0$$

"Дифференцируя", получим:

$$\hat{h}(1) \chi_i(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \chi_j(1) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \chi_j(1), \quad i=1 \dots N$$

кулоновский оператор $\hat{J}_j(1) \chi_j(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\vec{x}_2 \right] \chi_j(1)$
(мат. ожидание взаимодействия i и j электронов)

обменный оператор:

$$\hat{K}_j(1) \chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\vec{x}_2 \right] \chi_j(1)$$

$$\langle ii | jj \rangle = \hat{J}_{ij} = \langle \chi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_i(1) \rangle \quad \text{локальный оператор}$$

$$\langle ij | ji \rangle = \hat{K}_{ij} = \langle \chi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_i(1) \rangle \quad \text{обратный оператор}$$

Введем оператор \hat{F} пока:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1))$$

$$\hat{F} | \chi_i \rangle = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} | \chi_j \rangle, \quad i=1 \dots N$$

Можно перейти к другому набору спин-орбиталей:

$$\chi'_a = \sum_i \chi_i U_{ia}, \quad U_{ia} = \langle \chi_i | \chi'_a \rangle, \quad \hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$$

Построим матрицу \hat{A}_{kj} : $(\chi_j(\vec{x}_k)) \leftarrow k$

$$\text{тогда } | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \hat{A}; \quad \uparrow$$

При переходе в другой "базис":

$$\hat{A}' = \hat{A} \hat{U}$$

$$\det \hat{A}' = \det \hat{U} \det \hat{A} \Rightarrow |\Psi_0'\rangle = \det(\hat{U}^\dagger |\Psi_0\rangle);$$

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{I}, \text{ поэтому:}$$

$$\det \hat{U}^\dagger \hat{U} = \det \hat{U}^\dagger \det \hat{U} = \det \hat{U}^* \det \hat{U} = |\det \hat{U}|^2 = \\ = \det \hat{I} = 1 \Rightarrow \det \hat{U} = e^{i\varphi} \text{ (фазовый множитель)}$$

$$\hat{U} \subset \mathbb{R}^n \Rightarrow \|\hat{U}\| = \pm 1.$$

После унитарного преобразования: $|\Psi_0'|^2 = |\Psi_0|^2$,
т.е. стационарность $|\Psi_0|^2$ не привязана к базису;
она инвариантна отн. унитарного преобразования.

Однако можно использовать унитарное
преобразование для облегчения компьютерных
расчетов.

Существует набор канонических спин-орбиталей,
которые определяются хартри-фоковским уравнением:

$$\hat{F} |\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle.$$

Как влияют такие унитарные преобразования
на кулоновский и обменный операторы?

$$\sum_a \hat{J}_a(1) = \sum_a \left[\int \chi_a'^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a'(2) d\vec{x}_2 \right] \ominus$$

[разложим χ по матричным элементам] \ominus

$$\ominus \sum_{i,j} \left(\sum_a [U_{ia}^* U_{ja}] \int \chi_i^* \frac{1}{r_{12}} \chi_j d\vec{x}_2 \right) = \left[\sum_a U_{ia}^* U_{ja} = \sum_a U_{ja} U_{ai}^\dagger = \right.$$

$$= (\hat{U} \hat{U}^\dagger)_{ji} \equiv \delta_{ij} (\hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{I}) \left. \right] = \sum_{i,j} \delta_{ij} \int \chi_i^* \frac{1}{r_{12}} \chi_j d\vec{x}_2 =$$

$$= \sum_j \int \chi_j^* \frac{1}{r_{12}} \chi_j d\vec{x}_2 \equiv \sum_j \hat{J}_j(1)$$

Итак, сумма как кулоновских, так и обменных операторов, и, следовательно, фокман \hat{F} , инвариантен относительно унитарного преобразования.

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i,j=1}^N \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i,j=1}^N \sum_{i \neq j} v^{sch}(i,j)$$

$$\hat{H}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \mathcal{J}_j(i) \equiv \hat{h}(i) + \hat{v}^H(i) \quad (\text{"Шредингеровский потенциал"})$$

$$\hat{F} = \hat{h}(i) + \sum_j (\mathcal{J}_j(i) - \mathcal{K}_j(i)) \equiv \hat{h}(i) + \hat{v}^{HF}(i)$$

различие на величину суммы обменных потенциалов. Каждый электрон в данном подходе движется в суммарном поле ядер и в некотором усредненном потенциале, создаваемом электронами.

Уравнение Рока:

$$\hat{F} |X_i\rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_{ij} |X_j\rangle \quad (\text{интегро-дифференциальное})$$

решать гораздо проще, чем ур. Шредингера, т.к.

"по отдельности" рассматривают каждый электрон. Однако на практике получить

точные решения (точные хартри-фоковские спин-орбитали) возможно лишь для сферически

симметричных систем. Для приближенных

расчетов используют линейный вариационный

метод (см. выше).

Фокман зависит от искомого ϕ -уши;

для решения использует итерационный процесс

(метод самосогласованного поля — Self-Consistent Field).

Решая хартри-фоковское уравнение линейными вариационными методами, получим спин-орбитали:

$$\hat{F} |X_i\rangle = \sum_j^N \epsilon_{ji} |X_j\rangle$$

$$\begin{matrix} +\infty \\ \vdots \\ N+1 \end{matrix} \quad \downarrow \\ |X_k\rangle, \{\epsilon_k\}$$

$\begin{matrix} * N \\ \vdots \\ * 2 \\ * 1 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} * N \\ \vdots \\ * 2 \\ * 1 \end{matrix}} \right\} \text{occupied} \quad \leftarrow \text{в хартри-фоковском пределе}$

1...N — occupied spin-orbitals

N+1...+∞ — virtual spin-orbitals.

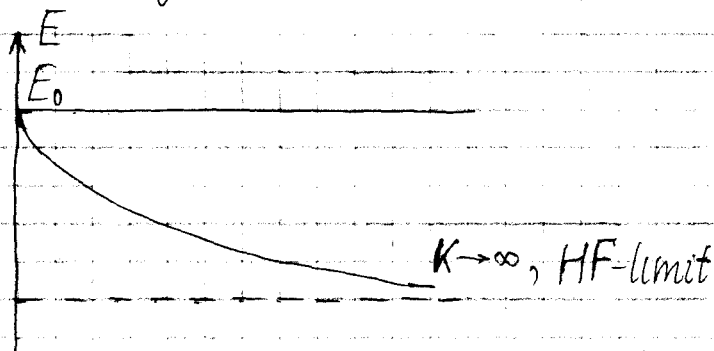
Строят слэтеровский "наилучший" детерминант $|X_1 X_2 \dots X_N\rangle$, в качестве базиса взято K пространственных орбиталей $\phi_\mu(\vec{r})$, $\mu=1..K$, и получено $N=2K$ слэтеровских спин-орбиталей.

1...N — occupied

N+1...(2K-1); vacant

при $K \rightarrow +\infty$ достигается хартри-фоковский предел (точнее, не достигается).

$$\epsilon_0 \rightarrow \epsilon$$



Т.е., хартри-фоковский предел достигается в бесконечномерном базисе.

Теперь будем использовать моды HF-метода.

Теорема Хулианса

$$\hat{F}|X_i\rangle = \varepsilon_i |X_i\rangle$$

[23] Доказать эрмитовость фockиана.

$$\langle X_i | \hat{F} | X_i \rangle = \varepsilon_i \langle X_i | X_i \rangle = \varepsilon_i - \text{орбитальная энергия};$$

$$\varepsilon_i = \langle X_i | \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) | X_i \rangle = h_{ii} + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Теперь просуммируем все орбитальные энергии для занятых орбиталей:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_i^N h_{ii} + \sum_i^N \sum_j^N J_{ij} - K_{ij};$$

(см. выше) $E_0 = \sum_i^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N J_{ij} - K_{ij} \quad !!!$

Но не будем торопиться с выводами.

$$|\Psi_0\rangle = |{}^N\Psi_0\rangle = |X_1 X_2 \dots X_i \dots X_N\rangle$$

рассмотрим систему, содержащую на один электрон меньше:

$$|{}^{N-1}\Psi_0\rangle = |X_1 X_2 \dots X_{i-1} X_{i+1} \dots X_N\rangle;$$

$|{}^{N-1}\varepsilon - {}^N\varepsilon| = I_1$ в приближении "замороженных" спин-орбиталей (отряд не заметил потери бойца)

$$IP_{(i)} = E^{N-1} - E^N = \langle {}^{N-1}\Psi_i | \hat{H} | {}^N\Psi_i \rangle - \langle {}^N\Psi_0 | \hat{H} | {}^N\Psi_0 \rangle,$$

$$\text{т.е. } E_0^N = \sum_k h_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{k,j} (J_{kj} - K_{kj})$$

$$E_0^{N-1} = \sum_k h_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{k,j} (J_{kj} - K_{kj})$$

$$E_0^{N-1} - E_0^N = -h_{ii} - \frac{1}{2} \left(\sum_j (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \right)$$

$$IP_{(i)} = -h_{ii} - \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\boxed{IP_{(i)} = -\varepsilon_i} \quad (\text{теорема Купмана}).$$

Релаксация — сжатие МО после ионизации.

⊗ Теорема может внести в расчет существенную ошибку: $IP_{(i)}^{\text{expt}} = -k \varepsilon_i < |\varepsilon_i|$, $k \approx 0,9$ для большинства органич. соед.

Ядерная релаксация — изменение относительного положения ядер после удаления электрона из системы.

$$IP_i^{\text{expt}} = -\varepsilon_i + \Delta_i^{\text{relax}} + \underbrace{\Delta_i^{\text{corr}}}_{\text{член корреляции, разница}}$$

между мгновенными и усредненными взаимодействиями электронов.

Теорема хорошо "работает" именно для органических соединений, ибо при удалении e^- возмущение сильно делокализовано в пространстве.

Точно:
 $\hat{H}\Psi = \epsilon\Psi$

приближенно:
 $\hat{F}(i)\chi_j(i) = \epsilon_i\chi_j(i)$

$$\epsilon = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$E^{\text{HF}} = \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi^{\text{HF}} \rangle \neq \epsilon$, в основном за счет эффектов электронной корреляции. (HV)

$\epsilon - E^{\text{HF}}$ — энергия корреляции:

$E^{\text{corr}} = \epsilon - E_{\text{limit}}^{\text{HF}} < 0$ (< в силу особенностей метода HF), или базисная энергия корреляции:
basis set correlation energy.

Как минимизировать ошибку корреляции?

• GAUSSIAN: многочастичный вариант теории возмущений:

MBPT — many-body perturbation theory

MP2, 3, 4 — Møller–Plesset <порядок>

• Использование кластерных операторов:

CCM — coupled-cluster method (60-77)

• Метод конфигурационного взаимодействия

CI — configuration-interaction

(KB)

16.04.2004.
§ 9

Повторение

Волновое уравнение:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi; \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

\hat{T}, \hat{V} не коммутируют, поэтому можно найти лишь врем. средние их значения.

Стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Это уравнение решают с применением адиабатического приближения (Борна-Оппенгеймера).

Молекулярный гамильтониан в первом приближении:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\hat{h}(\vec{x}_i)}_{\text{"основной оператор"}} + \underbrace{\sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{"Шредингеровский потенциал"}}$$

"основной оператор" "Шредингеровский потенциал".

Для точного решения (водородоподобные атомы):

$$\Psi = \underbrace{R_{nl}(\vec{r})}_{\text{полиномы сферы Ляжера}} \cdot \underbrace{Y_{l+ml}(\theta, \varphi)}_{\text{гармоники (полином Лежандра)}}$$

полиномы сферы Ляжера гармоники (полином Лежандра)

Для многоэлектронных атомов предполагают, что электроны движутся в центрально-симметричном поле сил, с учетом сферической симметрии записывают оболочки.

С учетом собственного момента e^- получим т.н. спин-орбитали:

$$\chi_i(\vec{x}_i); \quad dW_{\alpha,\beta} = |\chi_i(\vec{x})_{\alpha,\beta}|^2 \quad (\text{с соотв. ориентацией спина: } \alpha \text{ или } \beta)$$

$$" \chi_i = \Psi_i \otimes \alpha(\beta) "$$

Полная волновая ф-ция:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = - \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)$$

(принцип Паули).

Слайтеровский детерминант:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} -$$

удовлетворяет принципу Паули и принципу тождественности частиц. Индексы "i" означают набор из 4 квантовых чисел.

Решение волнового уравнения для молекулы ищут по методу Хартри-Фока, причем используют одноэлектронные спин-орбитали χ .

Уравнение Шредингера "преобразуется" к виду:

$$\hat{F}(\vec{x}_i) \chi_j(\vec{x}_i) = \epsilon_j \chi_j(\vec{x}_i).$$

ϵ_j — "орбитальная энергия", имеет смысл ϵ потенциала ионизации (теорема Купманса).

Вид функции:

$$\hat{F}(\bar{x}_i) = \hat{h}_i(\bar{x}_i) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(\bar{x}_i) - \hat{K}_j(\bar{x}_i)),$$

$$\hat{h}_i(x_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{z_A}{r_{iA}}, \quad N \text{ указывает}$$

число ядер.

$$\hat{J}_j(x_i) = \int |\chi_j(\bar{x}_{j2})|^2 \cdot \frac{1}{r_{ij}} d\tau_j \quad (\text{среднее значение})$$

($\equiv \bar{x}_j$)

Методы учета
межэлектронной
корреляции

- MBPT (Many-body perturbation theory).
- CCM (Couple Cluster Method)
- CI (Configuration Interaction)

Метод
конfigurационного
взаимодействия

Любую ф-цию $\Phi(x)$ можно разложить по набору ортонормированных ф-ций:

$$\Phi(x_1) = \sum_i a_i \chi_i(x_1).$$

Аналогично,

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_i \sum_j b_{ij} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2)$$

Потребуем, чтобы Φ была антисимметричной:

$$\Phi(x_1, x_2) = -\Phi(x_2, x_1) \Rightarrow b_{ij} = -b_{ji}, \quad b_{ii} = 0.$$

$$\text{Тогда: } \Phi(x_1, x_2) = \sum_{j>i} b_{ij} [\chi_i(x_1) \chi_j(x_2) - \chi_i(x_2) \chi_j(x_1)] =$$

$$= \sum_{i < j} \sum b_{ij} \frac{1}{\sqrt{2!}} |X_i X_j\rangle.$$

Т.о., любая антисимметричная φ -уия 2 переменных м.б. точно разложена в ряд по детерминантам 2×2 φ -уий от одной переменной, где φ -уии образуют математически полный набор.

Теорема. (Левдина): точная волновая φ -уия n -электронной системы может быть представлена в виде комбинации всевозможных детерминантов Слэтера ($n \times n$) из спин-орбиталей, где спин-орбитали образуют полный набор (в математическом смысле).

Электронная конфигурация: заданный набор спин-орбиталей с указанием заселенных спин-орбиталей.

φ -уию Ψ , разложенную по слэтеровским детерминантам, неудачно наз. конфигурационным взаимодействием.

Заметим, что на практике невозможно точно организовать конфигурационное взаимодействие, ибо имеется бесконечно много φ -уий X_i (в гильбертовом пространстве). Поэтому приходится иметь дело с конечными базисами:

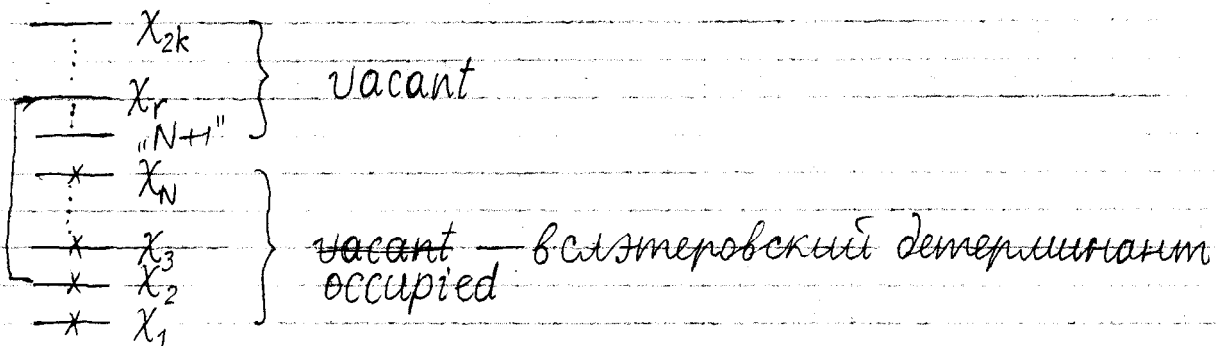
$\{\chi_i | i=1, 2, \dots, 2k\}$.

Один из таких базисов ~~удовлетворяет~~ соответствует основному состоянию $|\Psi_0\rangle$ ("HF-детерминант").

~~Число различных детерминантов~~

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_i \chi_j \dots \chi_N\rangle,$$

$$\hat{F}(\bar{\chi}_i) \chi_j(\bar{\chi}_i) = \varepsilon_j \cdot \chi_j(\bar{\chi}_i)$$



Построим такой детерминант

(заменяем столбец, что эквивалентно промотированию электрона $\chi_i \rightarrow \chi_r$):

$$|\Psi_i^r\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_r \chi_j \dots \chi_N\rangle$$

(однократно возбужденные состояния);

$$|\Psi_i^s\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_r \chi_s \dots \chi_N\rangle, \text{ и т.д.,}$$

сколько хочется и на всякую потребу.

И будем же раскладывать $|\Psi\rangle(N)$ по таким детерминантам.

Возможно для детерминантов $N \times N$ всего (число спин-орбиталей $2K$) $\frac{(2K)!}{N! (2K-N)!}$.

(достигается гораздо и страшное

FCI - Full Configuration Interaction).

$$\hat{H}|\varphi_0\rangle = \epsilon|\varphi_0\rangle,$$

$|\varphi_0\rangle$ — точная φ -ция основного состояния.

φ_0 можно приближенно получить, используя

HF-предел и применяя процедуру конфиг.

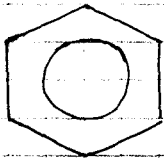
взаимодействия. Символично φ может быть представлена так:

$$|\varphi_0\rangle = c_0|\varphi_0\rangle + c_s \underbrace{|\Psi^X S\rangle}_{\substack{\text{singularly} \\ \text{excited} \\ \text{state}}} + c_D \underbrace{|\mathcal{D}\rangle}_{\text{doubly}} + \dots$$

(бесконечный бесконечномерный ряд).

На практике выбирают „кусоч“ ряда.

24



Минимальный базис состоит из 72 орбиталей χ .

Why? Вычислить размер матрицы $\frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}$, соответствующей FCI.

Теорема Брассмана

Теорема. Однократно возбужденные конфигурации не взаимодействуют с основным:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i^r \rangle = 0 \quad \text{~~т.д.~~}$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i^r \rangle = \langle i | \hat{h} | r \rangle + \sum_{j=1}^N (\langle ir | jj \rangle - \langle ij | jr \rangle) =$$

$\stackrel{?}{=} \langle i | \hat{F} | r \rangle = 0$, т.д.

[25] Показать это.

RHF

Имеем n -электронную систему:

$$N = N_\alpha + N_\beta$$

$$\Psi_i^\alpha \quad (i=1, 2, \dots, N_\alpha)$$

$$\Psi_i^\beta \quad (i=1, \dots, N_\beta)$$

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi_1^\beta \dots \Psi_{N_\beta}^\beta \Psi_1^\alpha \dots \Psi_{N_\alpha}^\alpha\rangle \quad (\text{хартри фок.})$$

нашая вантовая ф-ция; хорошо описывает

синглетное состояние $N_\alpha = N_\beta$, а также

триплетное: $N_\alpha = N_\beta + 2$, и свободно-радикальное

(дублетное) состояние: $N_\alpha = N_\beta + 1$.

Пространственные орбитали α, β можно варьировать независимо: $\Psi_i^\alpha \neq \Psi_i^\beta$.

$$\text{UHF: } \Psi_i^\alpha \neq \Psi_i^\beta$$

$$\text{RHF: } \Psi_i^\alpha = \Psi_i^\beta \quad (i=1 \dots N_\beta).$$

Опр. Закрытая электронная оболочка такова:
 $\psi_i = \psi_i^\alpha = \psi_i^\beta$ (один из простых вариантов принципа Паули).

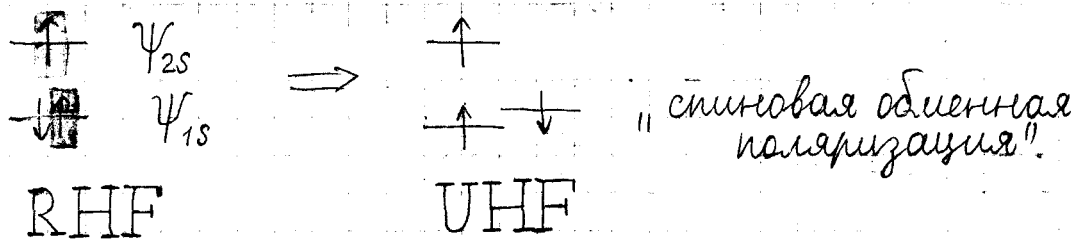
Если же еще и $\psi_i^\alpha = \psi_i^\beta$, то ψ_0 — собственная для оператора \hat{S}_e^2 :

$\hat{S}_e^2 |\psi_0\rangle = S(S+1) |\psi_0\rangle$, и собств. значение = 0, поэтому будем иметь дело с симметричными состояниями.

Опр. Открытая электронная оболочка ... \neq .

Далее выписывают функции \hat{F} (Fockian); если $N_\alpha \neq N_\beta$, то, естественно, $\psi_\alpha^{HF}(i) \neq \psi_\beta^{HF}(i)$ (хартри-фоковские потенциалы). При этом сохраняется равенство кулоновских потенциалов "α" и "β". Под влиянием несп. e^- уровни энергии ϵ_α и ϵ_β расщепляются — происходит "поляризация" электронов: $\hat{F}^\sigma \chi_j = \epsilon_j^\sigma \chi_j$

Рассмотрим атом Li:



Different
Orbitals for DODS
Different
Spins

F^σ эрмитов, поэтому:

$$\langle \Psi_i^\alpha | \Psi_j^{\beta\alpha} \rangle = \delta_{ij}$$

$$\langle \Psi_i^\beta | \Psi_j^\beta \rangle = \delta_{ij}$$

$$S_{ij}^{\alpha\beta} \langle \Psi_i^\alpha | \Psi_j^\beta \rangle \neq \delta_{ij}$$

$S^{\alpha\beta}$ — великая, гончая и богатая матрица интегралов перекрытия.

Отсюда:

$$\left[\begin{array}{c} \Psi_i^\alpha \\ \Psi_i^\beta \end{array} \right] \Rightarrow \{ \chi_i \} \quad (2k) \Rightarrow k \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0,$$

и именно поэтому удобнее иметь дело с χ , чем с Ψ .

В UHF Ψ_0 не есть собственная с \hat{S}_e^2 , и $S(S+1)$ не получается, хотя и есть особые программные процедуры (annihilation procedures) для борьбы с этим.

Найдем ожидаемое значение:

$$\langle \hat{S}_e^2 \rangle^{UHF} = \langle \hat{S}_e^2 \rangle_{\text{exact}} + N_\beta - \sum_i \sum_j |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2 \quad (N_\alpha \geq N_\beta),$$

где огульная и совершенно потрясающая

величина "exact" определена:

$$\langle \hat{S}_e^2 \rangle_{\text{exact}} = \frac{N_\alpha - N_\beta}{2} \cdot \left\{ \frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1 \right\}.$$