

Содержание

1. Методы квантовой химии.	2
1.1. Отделение центра масс.	2
1.2. Отделение ядерной подсистемы.	4
1.3. Одноэлектронные волновые функции.	5
1.4. Неограниченный метод Хартри-Фока.	6

© Н. Ф. Степанов, Nimerга, 2004.

Вопросы и комментарии можно отправлять по e-mail himer2001@mail.ru или бросать в ICQ 257457884.

1. Методы квантовой химии.

1.1. Отделение центра масс.

Условимся рассматривать молекулярные системы, в которых действуют только кулоновские взаимодействия; тогда общий гамильтониан системы запишется в виде

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{ee} = -\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \cdot \Delta_{\alpha} - \sum_i \frac{1}{2} \cdot \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}},$$

где индексы α, β соответствуют ядрам, а i, j – электронам. Использована атомная система единиц ($\hbar = 1, e = 1, m_e = 1$, единица длины – боровский радиус атома); будем придерживаться этой системы единиц и далее. Для такого гамильтониана можно записать уравнение Шредингера (стационарное или нестационарное), включающее в качестве переменных координаты всех ядер и электронов, но решать такое уравнение не представляется возможным. Начнём упрощение этого уравнения с разделения переменных – выделения центра масс.

Итак, необходимо выделить в гамильтониане слагаемые, связанные с движением центра масс, то есть движением молекулы как целого. Начнём с поступательного движения: требуется подобрать новую систему координат $\{\mathbf{q}_i\}$, в которой одна из \mathbf{q}_i является радиус-вектором центра масс. Для этой цели хорошо подходят переменные Якоби, выстраиваемые по принципу

$$\mathbf{q}_1 = \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{q}_2 = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} - \mathbf{r}_2, \dots, \quad \mathbf{q}_k = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + \dots + m_k \mathbf{r}_k}{m_1 + \dots + m_k} - \mathbf{r}_{k+1}, \dots$$

(здесь \mathbf{r}_i – старые координаты); способ построения достаточно прост – k -ый вектор соединяет центр масс системы первых k частиц со следующей, $(k+1)$ -ой частицей. Очевидно, что в данном случае \mathbf{q}_N будет координатой центра масс всей системы (N – общее число частиц). Убедимся в том, что переход к координатам Якоби позволит отделить в гамильтониане слагаемые, связанные с \mathbf{q}_N : пусть преобразование осуществляется матрицей \mathbb{B} : $\mathbf{q}_i = \sum_k \mathbb{B}_{ik} \mathbf{r}_k$, тогда

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} = \sum_k \frac{\partial \mathbf{q}_k}{\partial \mathbf{r}_j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} = \sum_k \mathbb{B}_{ki} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k}, \quad \frac{1}{m_i} \Delta_i = \sum_{k,l} \frac{1}{m_i} \mathbb{B}_{ki} \mathbb{B}_{li} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_l} = \sum_{k,l} \mathbb{G}_{kl} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_l},$$

где $\mathbb{G} = \mathbb{B} \mathbf{m}^{-1} \mathbb{B}^+$, а \mathbf{m} – диагональная матрица, составленная из m_i . Необходимо, чтобы матрица \mathbb{G} была диагональной (тогда в гамильтониане не будет смешанных вторых частных производных); для переменных Якоби

$$\mathbb{B} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{m_1}{M_2} & \frac{m_2}{M_2} & -1 & \dots & 0 \\ \frac{m_1}{M_3} & \frac{m_2}{M_3} & \frac{m_3}{M_3} & \dots & 0 \\ \vdots & & & & \\ \frac{m_1}{M_N} & \frac{m_2}{M_N} & \frac{m_3}{M_N} & \dots & \frac{m_N}{M_N} \end{pmatrix},$$

где $M_k = \sum_{i=1}^k m_i$. Непосредственной подстановкой легко убедиться в том, что $\mathbb{B} \mathbf{m}^{-1} \mathbb{B}^+ = \mathbf{m}_r^{-1}$, где \mathbf{m}_r – диагональная матрица, составленная из приведённых масс

$$\mu_k: \frac{1}{\mu_k} = \frac{1}{M_k} + \frac{1}{m_{k+1}}.$$

Проверим также отделимость координат центра масс в потенциале; заметим, что $\forall \mathbf{a}$ $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = V(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{a})$. $\mathbf{r}_i = \sum_k \mathbb{A}_{ik} \mathbf{q}_k$, где $\mathbb{A} = \mathbb{B}^{-1} = \mathbf{m}^{-1} \mathbb{B}^+ \mathbf{m}_r$; таким образом, $\mathbf{r}_i = \sum_k \frac{1}{m_i} (\mathbb{B}^+)_{ik} \mu_k \mathbf{q}_k = \sum_k \frac{1}{m_i} \mathbb{B}_{ki} \mu_k \mathbf{q}_k$. Теперь легко определить коэффициент, с которым \mathbf{q}_N входит в выражение для \mathbf{r}_i : $\frac{1}{m_i} \mathbb{B}_{Ni} \mu_N = \frac{1}{m_i} \frac{m_i}{M_N} \mu_N = \frac{\mu_N}{M_N} = 1$. Таким образом, \mathbf{q}_N является аддитивным членом в потенциале, поэтому можно считать V функцией $N - 1$ векторных переменных $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N-1}$.

Между тем, переходить к переменным Якоби для всех частиц системы (и ядер, и электронов) неудобно: в этом случае существенно усложняется действие на гамильтониан оператора перестановки электронных переменных (P). Обычно по отдельности выделяют центр масс подсистемы ядер Σ , переходя от \mathbf{R}_α к \mathbf{Q}_α , и центр масс подсистемы электронов η , переходя от \mathbf{r}_i к \mathbf{q}_i . Кинетическая составляющая гамильтониана примет вид $T = T'(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) - \frac{1}{2M} \Delta_\Sigma - \frac{1}{2N} \Delta_\eta$, где M – масса всех ядер, а N – число электронов.

Теперь перейдём к переменным Якоби для Σ и η : $\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{\eta} - \Sigma$, $\mathbf{R} = \frac{M \Sigma + N \boldsymbol{\eta}}{M + N}$. Кинетическая составляющая гамильтониана запишется как

$$T = T'(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) - \frac{1}{2(M + N)} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{N} \right) \Delta_{\boldsymbol{\lambda}}.$$

Заметим также, что

$$\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_\alpha(\mathbf{Q}) + \Sigma = \mathbf{R}_\alpha(\mathbf{Q}) + \mathbf{R} - \frac{N}{M + N} \boldsymbol{\lambda}, \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\eta} = \mathbf{r}_i(\mathbf{q}) + \mathbf{R} + \frac{M}{M + N} \boldsymbol{\lambda},$$

поэтому составляющие потенциальной энергии V_{ee} и V_{nn} вообще не будут зависеть от \mathbf{R} и $\boldsymbol{\lambda}$, а для V_{ne} останется лишь зависимость от $\boldsymbol{\lambda}$. Наконец, сделаем замену $\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\lambda} = \mathbf{r}_i - \boldsymbol{\eta} + \boldsymbol{\lambda} = \mathbf{r}_i - \Sigma$, то есть для электронов начало отсчёта смещено в центр масс ядер. Подобная замена переменных решает, очевидно, все проблемы – V_{ne} перестаёт зависеть от $\boldsymbol{\lambda}$, поскольку

$$\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha = \mathbf{r}_i(\mathbf{q}) + \mathbf{R} + \frac{M}{M + N} \boldsymbol{\lambda} - \mathbf{R}_\alpha(\mathbf{Q}) - \mathbf{R} + \frac{N}{M + N} \boldsymbol{\lambda} = \tilde{\mathbf{r}}_i - \mathbf{R}_\alpha(\mathbf{Q}).$$

Осталось разобраться с преобразованием кинетической энергии электронов; из перехода к переменным Якоби для электронной подсистемы

$$-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_{\mathbf{r}_i} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{\mu_i} \Delta_{\mathbf{q}_i} - \frac{1}{2} \frac{1}{N} \Delta_\eta.$$

Между тем, в гамильтониане, записанном через $\mathbf{Q}, \mathbf{q}, \mathbf{R}, \boldsymbol{\lambda}$, кинетическая составляющая имеет вид

$$\begin{aligned} T &= T_n(\mathbf{Q}) - \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{\mu_i} \Delta_{\mathbf{q}_i} - \frac{1}{2(M + N)} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{N} \right) \Delta_{\boldsymbol{\lambda}} = \\ &= T_n(\mathbf{Q}) - \frac{1}{2(M + N)} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{1}{2} \sum_i \Delta_{\mathbf{r}_i} - \frac{1}{2M} \Delta_{\boldsymbol{\lambda}}. \end{aligned}$$

Таким образом, в общем гамильтониане системы отделяются две переменные – \mathbf{R} и $\boldsymbol{\lambda}$:

$$H = -\frac{1}{2(M + N)} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{1}{2M} \Delta_{\boldsymbol{\lambda}} + T(\mathbf{Q}, \tilde{\mathbf{r}}) + V(\mathbf{Q}, \tilde{\mathbf{r}}) = -\frac{1}{2(M + N)} \Delta_{\mathbf{R}} + \tilde{H}(\mathbf{Q}, \tilde{\mathbf{r}}, \boldsymbol{\lambda}).$$

В дальнейшем будем работать только с $\tilde{\mathbf{H}}$, а потому отбросим тильды; заметим также, что $\sum_i \tilde{\mathbf{r}}_i = \sum_i \mathbf{r}_i - N \mathbf{\Sigma} = N(\boldsymbol{\eta} - \mathbf{\Sigma}) = N \boldsymbol{\lambda}$, то есть $\boldsymbol{\lambda}$ является центром масс электронной подсистемы в новых переменных $\tilde{\mathbf{r}}_i$.

Теперь рассмотрим вращательное движение центра масс; потребовать $\mathbf{L} = 0$ (\mathbf{L} – момент импульса системы) здесь уже нельзя – подобный подход используется только для очень простых систем; обычно уравнения вида $\sum_{i,\alpha} m_k [\mathbf{r}_k \dot{\mathbf{r}}_k] = 0$ неинтегрируемы. По этой причине вместо $\mathbf{L} = 0$ используют условия Эккарта $\mathbf{L}_{\alpha 0} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} [\mathbf{r}_{\alpha 0} \dot{\mathbf{r}}_{\alpha}]$, то есть требуют равенства нулю углового момента системы относительно фиксированной (обычно равновесной) конфигурации ядер. В некоторых случаях необходимо использовать модифицированные условия Эккарта или условия Эккарта-Сейвица: сумма берётся не по всем ядерным переменным, а лишь по ядрам, отклонения которых от положения равновесия достаточно малы, то есть по тем ядрам, чьё положение можно с определённой степенью точности считать фиксированным.

1.2. Отделение ядерной подсистемы.

Масса ядер существенно превышает массу электронов, а потому можно считать, что движение ядерной подсистемы не зависит от состояния электронной подсистемы. Между тем, электронная подсистема сохраняет зависимость от ядерной – полное разделение переменных \mathbf{Q} и \mathbf{r} просто неразумно, поскольку оно означает пренебрежение составляющей V_{ne} и представление молекулы как системы одноимённо заряженных, а потому отталкивающихся друг от друга частиц, не способных удерживаться в конечном объёме. Искомый подход реализуется при представлении волновой функции системы в виде $\Psi(\mathbf{Q}, \mathbf{r}) = \chi(\mathbf{Q})\Phi(\mathbf{Q}, \mathbf{r})$, причём переменные \mathbf{Q} являются для Φ параметрами. Заметим, что для нормированной ($\langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{Q}, \mathbf{r}} = 1$) функции Ψ такое представление возможно всегда: выберем $\chi(\mathbf{Q}) = \sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{r}}}$, $\Phi(\mathbf{Q}, \mathbf{r}) = \frac{\Psi}{\chi}$, тогда

$$\langle \chi | \chi \rangle_{\mathbf{Q}} = \langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{Q}, \mathbf{r}} = 1, \quad \langle \Phi | \Phi \rangle_{\mathbf{r}} = \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{r}}^2}{\chi^2} = 1.$$

Подставим $\Psi = \chi(\mathbf{Q})\Phi(\mathbf{Q}, \mathbf{r})$ в уравнение Шредингера $\mathbf{H} \Psi = E \Psi$, где $\mathbf{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + V$, причём \mathbf{T}_e включает в себя слагаемое, связанное с центром масс электронной подсистемы (переменная $\boldsymbol{\lambda}$ – см. 1.1).

$$\mathbf{T}_n \Psi = \mathbf{T}_n(\chi\Phi) = \Phi \cdot \mathbf{T}_n \chi + \chi \cdot \mathbf{T}_n \Phi - \sum_{\alpha} \frac{1}{\mu_{\alpha}} \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}_{\alpha}} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{Q}_{\alpha}} = \Phi \cdot \mathbf{T}_n \chi + \chi \cdot \mathbf{T}_n \Phi + \mathbf{L}(\chi, \Phi),$$

поскольку \mathbf{T}_n есть сумма вторых производных по \mathbf{Q}_{α} . Оставшаяся часть гамильтониана \mathbf{H} называется электронным гамильтонианом и обозначается через \mathbf{H}_e – её действие на переменные \mathbf{Q} является, очевидно, мультипликативным. С учётом всего этого $\mathbf{H} \Psi = \Phi \cdot \mathbf{T}_n \chi + \chi \cdot \mathbf{T}_n \Phi + \mathbf{L}(\chi, \Phi) + \chi \cdot \mathbf{H}_e \Phi$. Домножим последнее уравнение на Φ и усредним по переменным \mathbf{r} :

$$\langle \Phi | \mathbf{H} | \Psi \rangle_{\mathbf{r}} = \mathbf{T}_n \chi + \chi (\langle \Phi | \mathbf{T}_n | \Phi \rangle_{\mathbf{r}} + \langle \Phi | (\mathbf{T}_e + V) | \Phi \rangle_{\mathbf{r}})$$

($\langle \Phi | \mathbf{L} \rangle_{\mathbf{r}} = 0$, поскольку $0 = \frac{\partial \langle \Phi | \Phi \rangle_{\mathbf{r}}}{\partial \mathbf{Q}} = 2 \left\langle \Phi \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{Q}} \right. \right\rangle_{\mathbf{r}}$). Обозначая $U(\mathbf{Q}) = \langle \Phi | \mathbf{T}_n | \Phi \rangle_{\mathbf{r}} +$

$\langle \Phi | (\mathbf{H}_e + V) | \Phi \rangle_{\mathbf{r}}$, приходим к уравнению на χ : $\mathbf{T}_n \chi + U(\mathbf{Q})\chi = E\chi$ – так называемому ядерному уравнению. Выражая отсюда $\mathbf{T}_n \chi$, получим электронное уравнение

$$\Phi(E\chi - U(\mathbf{Q})\chi) + \chi \cdot \mathbf{T}_n \Phi + \mathbf{L}(\chi, \Phi) + \chi \cdot \mathbf{H}_e \Phi = E\Phi\chi \Leftrightarrow \mathbf{H}_e \Phi + \mathbf{T}_n \Phi + \frac{1}{\chi} \mathbf{L}(\chi, \Phi) = U(\mathbf{Q})\Phi.$$

Полученные уравнения являются точными, однако имеют более сложную форму по сравнению с исходным $H\Psi = E\Psi$, поскольку они не являются уравнениями на собственные значения. Далее возможно введение различных приближений: в *приближении Борна-Оппенгеймера* пренебрегают всеми членами, содержащими массы ядер, получая уравнения

$$H_e \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = U(\mathbf{Q})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}); T_n \chi + U(\mathbf{Q})\chi = E\chi.$$

Адиабатическими приближениями называют все те случаи, в которых состояние электронов определяется выражениями, не содержащими производных электронной функции по \mathbf{Q} – ядерным переменным. Простейшим примером *адиабатического приближения* является приближение Борна-Оппенгеймера; *адиабатическое приближение первого порядка* задаётся уравнениями

$$H_e \Phi = U(\mathbf{Q})\Phi; T_n \chi + (U(\mathbf{Q}) + \langle \Phi | T_n | \Phi \rangle_{\mathbf{r}}) \chi = E\chi.$$

Возможно введение в ядерное уравнение более сложных поправок теории возмущений, что приведёт к адиабатическим приближениям второго и более высоких порядков.

1.3. Одноэлектронные волновые функции.

Сосредоточимся в дальнейшем на решении электронной задачи и отыскании функции Φ ; эта функция, очевидно, должна быть антисимметричной относительно перестановок электронных переменных, поскольку электроны являются фермионами, частицами с полупуцелым спином.

Гамильтониан электронной подсистемы имеет вид $H^e = a_o + \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{g}(i,j)$, где $\hat{h}(i)$ – одноэлектронные, а $\hat{g}(i,j)$ – двухэлектронные операторы; $a_o = V_{nn}$. Верхний индекс связан с тем, что из этого гамильтониана исключён центр масс электронной подсистемы (переменная λ из 1.1). Для отыскания решения методами теории возмущений или вариационными методами нас будет интересовать среднее значение H^e , то есть соотношения вида $\langle \Phi | H^e | \Phi \rangle$. Заметим, что все $\langle \Phi | \hat{h}(i) | \Phi \rangle$ одинаковы (достаточно сделать перестановку $1 \leftrightarrow i$ – знак при каждой из Φ изменится, то есть всего изменится дважды); аналогично одинаковы все $\langle \Phi | \hat{g}(i,j) | \Phi \rangle$. Таким образом,

$$\langle \Phi | H^e | \Phi \rangle = a_o + N \langle \Phi | \hat{h}(1) | \Phi \rangle + \frac{N(N-1)}{2} \langle \Phi | \hat{g}(1,2) | \Phi \rangle;$$

задача сводится к отысканию $\langle \Phi | \hat{h}(1) | \Phi \rangle$ и $\langle \Phi | \hat{g}(1,2) | \Phi \rangle$. В этих скалярных произведениях интегрирование ведётся по всем N электронным переменным; при этом для $N-1$ переменной интеграл имеет более простой вид. $\int \Phi^* \Phi d\tau_2 \dots d\tau_N = \rho(1)$ – вероятность нахождения первого электрона в данной точке, то есть электронная плотность. Аналогично $\int \Phi^* \Phi d\tau_3 \dots d\tau_N = \Gamma(1,2)$ – вероятность нахождения первого и второго электронов в заданных точках пространства; здесь $d\tau_2, \dots, d\tau_N$ – наборы переменных второго, третьего, ... N -го электронов. Последние рассуждения позволяют использовать вариационные методы для решения задачи с электронными плотностями; соответствующие уравнения известны как *уравнения Боголюбова* – они не имеют большого практического значения, поскольку могут быть решены лишь для простейших систем.

Необходимо введение дополнительных приближений; простейшим из них является одноэлектронное приближение – пренебрежение двухэлектронным оператором $\hat{g}(1,2)$; такой подход существенно упрощает задачу, однако почти всегда приводит к некорректным решениям. По этой причине было введено другое приближение – приближение одноэлектронных волновых функций. Будем считать, что $\Phi = \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(i)$, где $\psi_{k_i}(i)$ – одноэлектронные волновые функции, являющиеся решениями уравнений Шредингера для отдельных

электронов $\hat{h}(i)\psi_{k_i}(i) = \varepsilon_{k_i}\psi_{k_i}(i)$. Если эти функции зависят только от пространственных переменных, то их называют *орбиталями*; если также имеется зависимость от спиновых переменных, то такие одноэлектронные функции называют *спин-орбиталями*. Φ должна удовлетворять требованию антисимметричности, а потому должна быть выбрана в виде

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^{[P]} \psi_{p_1}(1) \dots \psi_{p_N}(N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

– *определителей Слэтера* (слэтеровских детерминантов). Здесь P – перестановка (p_1, \dots, p_N) , а $[P]$ – её чётность; $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ – нормировочный коэффициент. Функции $\psi_1(i), \dots, \psi_N(i)$ выбраны как ортонормированный набор. Причины именно такого построения будут объяснены позже.

1.4. Неограниченный метод Хартри-Фока.

Разложим определитель Слэтера по первому столбцу $\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \sum_{i=1}^N (-1)^{i+1} \psi_i(1) M_i$, где M_i – определитель соответствующего минора. Подставим это разложение в

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{h}(1) | \Phi \rangle &= \frac{1}{N!} \cdot \sum_{i,j} (-1)^{i+j+2} \langle \psi_i M_i | \hat{h}(1) | \psi_j M_j \rangle = \\ &= \frac{1}{N!} \cdot \sum_{i,j} (-1)^{i+j+2} \langle \psi_i(1) | \hat{h}(1) | \psi_j(1) \rangle_1 \cdot \langle M_i | M_j \rangle_{2,3,\dots,N} = \frac{(N-1)!}{N!} \cdot \sum_i \langle \psi_i(1) | \hat{h}(1) | \psi_i(1) \rangle_1, \end{aligned}$$

поскольку $\langle M_i | M_j \rangle_{2,3,\dots,N} = \delta_{ij}$: при $i = j$ получается определитель Слэтера для системы $N - 1$ частиц, норма которого равна $(N - 1)!$; при $i \neq j$ в каждом слагаемом обязательно встретится произведение двух разных одноэлектронных функций, соответствующих одной частице; между тем, спин-орбитали были выбраны ортонормированными, то есть $\langle \psi_i(k) | \psi_j(k) \rangle = \delta_{ij} \forall k = \overline{1, N}$. Всего в $\langle \Phi | H^e | \Phi \rangle$ N одноэлектронных слагаемых, поэтому общий вклад одноэлектронных операторов $N \langle \Phi | \hat{h}(1) | \Phi \rangle = \sum_i \langle i | \hat{h}(1) | i \rangle$ – здесь через $|i\rangle$ обозначены $|\psi_i(1)\rangle$.

Тем же способом определим вклад двухэлектронных операторов; последовательно разложим определитель Слэтера по первым двум строкам:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \sum_{i < j} (-1)^{i+j+1+2} M_{ij} \cdot \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_j(1) \\ \psi_i(2) & \psi_j(2) \end{vmatrix},$$

где M_{ij} – определители миноров, полученных вычёркиванием первых двух строк, i -го и j -го столбцов. Отсюда $\langle \Phi | \hat{g}(1, 2) | \Phi \rangle =$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N!} \cdot \sum_{i < j} \sum_{k < l} (-1)^{i+j+k+l} \left\langle \left(M_{ij} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_j(1) \\ \psi_i(2) & \psi_j(2) \end{vmatrix} \right) \hat{g}(1, 2) \left(M_{kl} \begin{vmatrix} \psi_k(1) & \psi_l(1) \\ \psi_k(2) & \psi_l(2) \end{vmatrix} \right) \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N!} \cdot \sum_{i < j} \sum_{k < l} (-1)^{i+j+k+l} \langle M_{ij} | M_{kl} \rangle_{3,\dots,N} \cdot \left\langle \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_j(1) \\ \psi_i(2) & \psi_j(2) \end{vmatrix} \hat{g}(1, 2) \begin{vmatrix} \psi_k(1) & \psi_l(1) \\ \psi_k(2) & \psi_l(2) \end{vmatrix} \right\rangle_{1,2}. \end{aligned}$$

Исходя из тех же соображений, что и ранее $\langle M_{ij} | M_{kl} \rangle = (N - 2)! \cdot \delta_{ik} \delta_{jl}$, поэтому

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{g}(1, 2) | \Phi \rangle &= \frac{(N-2)!}{N!} \cdot \sum_{i < j} \left\langle \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_j(1) \\ \psi_i(2) & \psi_j(2) \end{vmatrix} \hat{g}(1, 2) \begin{vmatrix} \psi_k(1) & \psi_l(1) \\ \psi_k(2) & \psi_l(2) \end{vmatrix} \right\rangle_{1,2} = \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \cdot \sum_{i < j} (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle - \langle ji | ij \rangle + \langle ji | ji \rangle), \end{aligned}$$

где $\langle ij|kl \rangle = \langle \psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{g}(1,2)|\psi_k(1)\psi_l(2) \rangle$. Всего есть $\frac{N(N-1)}{2}$ двухэлектронных слагаемых; кроме этого, $\langle ij|ij \rangle = \langle ji|ji \rangle$, $\langle ij|ji \rangle = \langle ji|ij \rangle$, поэтому вклад двухэлектронных операторов в $\langle \Phi|H^e|\Phi \rangle$ равен $\sum_{i<j} (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle)$.

Итак, с точностью до постоянного слагаемого a_0

$$E = \langle \Phi|H^e|\Phi \rangle = \sum_i \langle i|\hat{h}|i \rangle + \sum_{i<j} (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) \quad (\hat{h} = \hat{h}(1)).$$

Будем искать минимум энергии при условии $\langle i|j \rangle = \delta_{ij}$, используя метод неопределённых множителей Лагранжа, то есть решая уравнение

$$\delta \left(E - \sum_{i \leq j} \varepsilon_{ij} \langle i|j \rangle \right) = 0.$$

Будем варьировать $|i \rangle$, переходя к векторам $|i \rangle + |\delta i \rangle$. Заметим, что варьирование $\langle i|$ приведёт к набору точно таких же слагаемых, как варьирование $|i \rangle$ с точностью до комплексносопряжённых множителей. Результирующее выражение также будет присутствовать как в основной, так и в комплексносопряжённой формах, поэтому рассмотрим лишь результаты варьирования бра-векторов $\langle i|$.

$$\begin{aligned} & \sum_i \langle \delta i|\hat{h}|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\langle \delta i|ij \rangle - \langle \delta i|ji \rangle - \varepsilon_{ij} \langle \delta i|j \rangle) \Rightarrow \\ & \Rightarrow \hat{h}|i \rangle + \sum_j (\langle j|\hat{g}|j \rangle_2 |i \rangle - \langle j|\hat{g}|i \rangle_2 |j \rangle - \varepsilon_{ij} |j \rangle) = 0 \quad (\hat{g} = \hat{g}(1,2)). \end{aligned}$$

Запишем $|i \rangle$ и $|j \rangle$ в виде линейной комбинации набора других ортонормированных базисных векторов $|i \rangle = \sum_k U_{ik} |\bar{k} \rangle$, где матрица U , обеспечивающая переход от одного ортонормированного базиса к другому, унитарна. Исследуемое уравнение примет вид

$$\sum_k U_{ik} \hat{h} |\bar{k} \rangle + \sum_{j,m} \left(\sum_{k,n} U_{ik} U_{jm} U_{jn}^* (\langle \bar{n}|\hat{g}|\bar{m} \rangle_2 |\bar{k} \rangle - \langle \bar{n}|\hat{g}|\bar{k} \rangle_2 |\bar{m} \rangle) - \varepsilon_{ij} U_{jm} |\bar{m} \rangle \right) = 0.$$

Матрица U унитарна, поэтому $\sum_j U_{jn}^* U_{jm} = \delta_{mn}$ и

$$\sum_k U_{ik} \hat{h} |\bar{k} \rangle + \sum_{k,m} U_{ik} (\langle \bar{m}|\hat{g}|\bar{m} \rangle_2 |\bar{k} \rangle - \langle \bar{m}|\hat{g}|\bar{k} \rangle_2 |\bar{m} \rangle) - \sum_{j,m} \varepsilon_{ij} U_{jm} |\bar{m} \rangle = 0.$$

Домножим уравнение на U_{il}^* и просуммируем по i ; тогда, поскольку $\sum_i U_{il}^* U_{ik} = \delta_{kl}$,

$$\hat{h} |\bar{l} \rangle + \sum_m (\langle \bar{m}|\hat{g}|\bar{m} \rangle_2 |\bar{l} \rangle - \langle \bar{m}|\hat{g}|\bar{l} \rangle_2 |\bar{m} \rangle) - \sum_{i,j,m} U_{il}^* \varepsilon_{ij} U_{jm} |\bar{m} \rangle = 0.$$

Заметим, что $\sum_{i,j} U_{il}^* \varepsilon_{ij} U_{jm} = (U^+ \mathbf{e} U)_{lm}$; $\langle j|i \rangle^* = \langle i|j \rangle$, поэтому матрица \mathbf{e} эрмитова, а унитарную матрицу U всегда можно выбрать так, что $\tilde{\mathbf{e}} = U^+ \mathbf{e} U$ диагональна. Соответственно, $\sum_m \tilde{\mathbf{e}}_{lm} = \varepsilon_l \delta_{lm}$, а последнее слагаемое в левой части уравнения принимает вид $\varepsilon_l |\bar{l} \rangle$.

Теперь рассмотрим

$$\sum_m (\langle \bar{m} | \hat{g} | \bar{m} \rangle_2 | \bar{l} \rangle - \langle \bar{m} | \hat{g} | \bar{l} \rangle_2 | \bar{m} \rangle);$$

первое слагаемое представляет собой результат действия оператора $\sum_m J_m$ на вектор $|\bar{l}\rangle$.

$J_m = \langle \bar{m} | \hat{g} | \bar{m} \rangle_2 = \int \frac{|\bar{\psi}_m(2)|^2}{r_{12}} d\tau_2$ – потенциал взаимодействия первого и второго электронов, усреднённый по всем положениям второго электрона; иначе говоря, потенциал взаимодействия зафиксированного первого электрона с распределённой электронной плотностью второго. Второе слагаемое можно записать в виде $\int \frac{\bar{\psi}_m^*(2)\bar{\psi}_l(2)}{r_{12}} \cdot \bar{\psi}_m(1) d\tau_2 = K_m \bar{\psi}_l(1)$,

где K_m – так называемый обменный оператор (меняет индекс l на m при волновой функции первого электрона).

Таким образом, получаем систему *уравнений Хартри-Фока*

$$\hat{h} |\bar{l}\rangle + \sum_m (J_m - K_m) |\bar{l}\rangle = \varepsilon_l |\bar{l}\rangle.$$

Оператор $F = \sum_m (J_m - K_m)$ называется *оператором Фока* (фокианом); уравнения Хартри-

Фока можно считать уравнениями на собственные значения $(\hat{h} + F)$ и решать их при помощи итераций. Подобный способ решения квантовохимических задач называется *неограниченным методом Хартри-Фока* (UHF – unrestricted Hartry-Fok method). Иногда также говорят, что электрон находится в поле действия оператора F , поэтому процесс итерационной сходимости приближённых решений считают согласованием поля F , а метод Хартри-Фока называют *методом самосогласованного поля* (ССП или SCF – self-content field).

Исторически методу Хартри-Фока предшествовал *метод Хартри*, разработанный для электронных оболочек атомов: функции Φ выбираются в форме произведения одноэлектронных функций (а не определителей Слэтера), в результате чего обменный оператор просто не возникает, а уравнение на собственные значения имеет вид

$$\hat{h} |\bar{l}\rangle + \sum_{m \neq l} J_m |\bar{l}\rangle = \varepsilon_l |\bar{l}\rangle.$$