

Roothaanovy rovnice [Skála L., Kvantová teorie molekul, kapitoly 14, 16, 17, 18]

- Vycházíme z Hartreeho-Fockových (HF) rovnic:

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2}\Delta_1\psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}\psi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_{j(\neq i)} \left[\int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \right. \\
 \left. -\delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1) \right] \\
 = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, \dots, N.
 \end{aligned} \tag{14.9}$$

Veličina ε_i má, podobně jako u Hartreeho rovnic, význam jednoelektronových energií. Označíme-li operátor na levé straně (14.9) jako F_i (tzv. *Fockův operátor*), můžeme Hartreeho-Fockovy rovnice zapsat ve tvaru

$$F_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i.$$

První dva členy popisují kinetickou a potenciální energii elektronu s polohovým vektorem \mathbf{r}_1 . Třetí člen zachycuje Coulombickou interakci mezi dvěma elektrony a poslední člen je tzv. výměnný člen. Výměnný člen představuje korelaci pohybu elektronů se stejným spinem. Tento člen vyjde z předpokladu antisymetrie celkové vlnové funkce.

Výsledná celková energie je rovna

$$E = \sum_i H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij}).$$

kde H_{ii} je maticový element Hamiltoniánu, J_{ij} je coulombovský integrál, K_{ij} je výměnný integrál:

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_j^*(\mathbf{r}_1)\psi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

- do Hartreeho-Fockových rovnic dosadíme LCAO (linear combination of atomic orbitals) rozvoj

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu}$$

a tím získáme Roothaanovy rovnice.

Roothaanovy rovnice pro uzavřené slupky

- Pro uzavřené slupky platí, že pro dva elektrony s opačným spinem na téže hladině je prostorová část jednoelektronové vlnové funkce stejná. Tím se zmenší počet hledaných koeficientů prostorových částí vlnových funkcí na polovinu a tak se zjednoduší výpočet. V tomto případě lze přepsat HF rovnice do tvaru:

$$H^{core}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) + \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) +$$

$$+ \sum_{j \neq i}^n \left[2 \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1) \right] = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1)$$

kde

$$H^{core}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

První člen v těchto rovnicích je zřejmě působení jednoelektronového hamiltoniánu H^{core} obsahujícího kinetickou energii elektronu a Coulombickou interakci elektronu s jádrem. Druhý člen je Coulombické působení mezi dvěma elektrony vyskytujícími se na stejné energetické elektronové hladině (Všimněte si, že ze sumy v dalším členu je $j=i$ vyjmuta). Poslední člen, tedy ta suma, je coulombický integrál 2 elektronů na různých hladinách a výměnný člen.

Pozor! V těchto rovnicích je n v sumě rovno počtu elektronových hladin (každá obsazená 2ma elektrony o opačných spinech). V původních HF rovnicích se sčítalo přes všechna n =počet elektronů. Suma je teď tedy poloviční. Coulombický integrál je zde započten dvakrát, protože interaguje každý elektron s každým, ale výměnný integrál pouze jednou, neboť musíme vzít v úvahu, že interagují pouze elektrony se stejnou z -ovou komponentou spinu. To vede na poloviční faktor u výměnného integrálu.

Po započtení druhého členu do sumy Coulombických interakcí se HF rovnice pro uzavřené slupky zjednoduší na tvar:

$$H^{core}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) +$$

$$+ \sum_j^n \left[2 \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1) \right] =$$

$$= \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1).$$

- V těchto rovnicích budeme rozvíjet $\Psi_i = \sum_\nu c_{\nu i} \Phi_\nu$, $\Psi_j^* = \sum_\lambda c_{\lambda j} \Phi_\lambda^*$, $\Psi_j = \sum_\sigma c_{\sigma j} \Phi_\sigma$. Pak vynásobíme $\Phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)$ zleva a zintegrujeme podle $d\mathbf{r}_1$. Tím získáme rovnici:

$$\sum_\nu \{ H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu)] \} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} c_{\nu i}$$

kde $H_{\mu\nu}$ je maticový element hamiltoniánu; $P_{\lambda\sigma}$ je matice hustoty definovaná jako:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i}$$

dále:

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ je tzv. *dvouelektronový integrál*

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2)\phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$S_{\mu\nu}$ na pravé straně rovnice je tzv. *překryvnový integrál*:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

- Zavedeme-li navíc tzv. *Fockovu matici*:

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

pak můžeme Roothaanovy rovnice pro uzavřené slupky psát ve tvaru

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0$$

Tyto rovnice lze již řešit iterační metodou.

Roothaanovy rovnice pro otevřené slupky

- Jediný rozdíl oproti předešlému je, že pro otevřené slupky jsou pro dva elektrony na stejné hladině s opačným spinem obecně různé prostorové části jednoelektronových vlnových funkcí, které je popisují.

Tedy jednoelektronové hladiny ε_i^α a vlnové funkce ψ_i^α pro spin α jsou obecně různé od jednoelektronových hladin ε_i^β a vlnových funkcí ψ_i^β pro spin β .

- HF rovnice ve tvaru platném pro spin α :

$$\begin{aligned} H^{core}(\mathbf{r}_1)\psi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) + \sum_j^p \int \frac{|\psi_j^\alpha(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) + \\ + \sum_j^q \int \frac{|\psi_j^\beta(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) - \\ - \sum_j^p \int \frac{\psi_j^{\alpha*}(\mathbf{r}_2)\psi_i^\alpha(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

Indexy p, q u sumací označují sčítání přes elektrony s odpovídajícím spinem. Záměnou $\alpha-\beta$ a $p-q$ získáme obdobné rovnice pro elektrony se spinem β .

- Pokud do těchto rovnic opět dosadíme LCAO rozvoj, získáme Roothaanovy rovnice pro otevřené slupky:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^{\alpha} = 0,$$

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^{\beta} = 0,$$

kde

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma|\lambda\nu)],$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\sigma|\lambda\nu)].$$

Je vidět, že tyto rovnice mají tvar dvou navzájem spřažených zobecněných vlastních problémů pro spin α a β . Opět řešíme iteračně. Je-li $p = q$, pak tyto rovnice přecházejí na Roothaanovy rovnice pro uzavřené slupky.