בדומה שהערכים המתקבלים עבור האנרגיות האלקטרוניות אינם תואמים את הניסיון.

כדוגמא, מולקולות רבות מקבלות אלקטרון ליצור אניון שלילי. בחישובי HF האנרגיות של ספין-אורביטלות וירטואליות יוצאות בד"כ חיוביות ולכן המערכת תעדיף להשאר ניטראלית.

עם כך באופן כללי, חישוב האנרגיות האלקטרוניות הינו מסובך יותר מחשבון אנרגיות היינון.

משוואות Roothaan (Restricted, closed-shell).

עד כה דנו במשוואות Hartree-Fock מנקודת מבט פורמאלית במונחים של סט כללי של ספין-אורביטלות מולקולריות $\{\chi_i\}$. בכדי לבצע חישובי HF ברמה הפרקטית יש ליצג את הספין-אורביטלות עליהן מתבצעת הוריאציה באופן מפורש. כפי שהוסבר בעבר, אנו נגביל את הדיון לטיפול במערכות בעלות קליפה-סגורה לחישובים מסוג Restricted. במקרה זה, מבנה הספין-אורביטלות הינו:

ספין אורביטלות מרחביות

אורביטלות מולקולריות מרחביות.

$$\chi_i(\vec{x}) = \begin{cases} \psi_j(\vec{r})|\alpha\rangle \\ \text{או} \\ \psi_j(\vec{r})|\beta\rangle \end{cases} \qquad (348)$$

ומצב היסוד של המערכת מקורב ע"י דטרמיננטת סלייטר הבאה:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_a\chi_b\ldots\chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_a\bar{\psi}_a\ldots\psi_m\bar{\psi}_m\ldots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle$$

כך שמספר האורביטלה המרחבית המאוכלסת הגבוהה ביותר הינו ברמה $N/2$.

המטרה שלנו להמיר את משוואות HF הכלליות עבור הספין-אורביטלות (328) למשוואה עבור האורביטלות המולקולריות המרחביות, אותן נפרוש בבסיס האורביטלות האטומיות, המאוכלסות $\{\psi_i \mid i=a,b,\ldots,N/2\}$ באופן כפול.

לשם כך, נתחיל ממשוואות HF הכלליות עבור הספין-אורביטלות המולקולריות הקנוניות:

$$\hat{f}(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\vec{x}_1) \qquad (349)$$

ללא הגבלת הכלליות

ונניח כי χ_i נושאת ספין α כך ש:

$$f(\vec{x}_1)\psi_j(\vec{r}_1)|\alpha_1\rangle = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1)|\alpha_1\rangle \qquad (350)$$

כאשר ε_j - האנרגיה של האורביטלה המרחבית המולקולרית ψ_j זהה ל-ε_i - האנרגיה של הספין-אורביטלה המרחבית χ_i.

כעת נכפול משמאל ב- $\langle\alpha_1|$ ונקבל:

$$\langle\alpha_1|\hat{f}(\vec{x}_1)|\alpha_1\rangle\psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1)\langle\alpha|\alpha\rangle = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1) \qquad (351)$$

כעת עלינו להעריך את האופרטור הנמצא בתוך שמאל של המשוואה. עלינו לזכור כי בתוך h אינו תלוי בספין (ההמילטוניאן המלא של המערכת) $\hat{f}$ מכילות הספין אורביטלות.
אופרטור פוק, כפי שראינו, ניתן לכתיבה באופן הבא (283):

$$\hat{f}(\vec{x}_1) = \underset{h(\vec{x}_1)}{\hat{h}(\vec{r}_1)} + \sum_{c=1}^{N}\int d\vec{x}_2\,\chi_c^*(\vec{x}_2)\,r_{12}^{-1}\,(\underset{\text{coulomb}}{1} - \underset{\text{exchange}}{\hat{P}_{12}})\,\chi_c(\vec{x}_2) \qquad (352)$$

נציב זאת במשוואה (351) ונקבל:

$$\langle\alpha_1|\hat{f}(\vec{x}_1)|\alpha_1\rangle\psi_j(\vec{r}_1) = \langle\alpha_1|\underset{\text{לא תלוי בספין}}{\hat{h}(\vec{r}_1)}|\alpha_1\rangle\psi_j(\vec{r}_1) +$$

$$+\left[\sum_{c=1}^{N}\int d\vec{x}_2\langle\alpha_1|\chi_c^*(\vec{x}_2)\,r_{12}^{-1}\,(1-\hat{P}_{12})\,\chi_c(\vec{x}_2)|\alpha_1\rangle\right]\psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1) \qquad (353)$$

אם נגדיר כעת את אופרטור פוק לקליפה סגורה באופן הבא:

$$\hat{f}(\vec{r}_1) \equiv \langle\alpha_1|f(\vec{x}_1)|\alpha_1\rangle \qquad (354)$$

נקבל ממשוואה (353):

$$\hat{f}(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) + \sum_{c=1}^{N}\int d\vec{x}_2\langle\alpha_1|\chi_c^*(\vec{x}_2)\,r_{12}^{-1}\,\chi_c(\vec{x}_2)|\alpha_1\rangle\psi_j(\vec{r}_1) -$$

$$-\sum_{c=1}^{N}\int d\vec{x}_2\langle\alpha_1|\chi_c^*(\vec{x}_2)\,r_{12}^{-1}\,\chi_c(\vec{x}_1)|\alpha_2\rangle\psi_j(\vec{r}_2) =$$

$$= \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1) \qquad (355)$$

כאשר ביצענו את האינטגרציה על הספין באיבר החד-אלקטרוני והשתמשנו ב $\hat{P}_{12}$ בכדי לבטא את איבר החילוף. כעת, כיוון שאנו דנים במערכת בעלת קליפה סגורה הסכום על N ספין אורביטלות χ ניתן לחלוקה לשני סכומים על האורביטלות המרחביות ψ עם ספין (α) ועם ספין (β) כך שנקבל:

$$\hat{f}(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) +$$

$$+\sum_{c=1}^{N/2}\int d\vec{r}_2\langle\alpha_1|\psi_c^*(\vec{r}_2)\langle\alpha_2|r_{12}^{-1}\psi_c(\vec{r}_2)|\alpha_2\rangle|\alpha_1\rangle\psi_j(\vec{r}_1) +$$

$$+\sum_{c=1}^{N/2}\int d\vec{r}_2\langle\alpha_1|\psi_c^*(\vec{r}_2)\langle\beta_2|r_{12}^{-1}\psi_c(\vec{r}_2)|\beta_2\rangle|\alpha_1\rangle\psi_j(\vec{r}_1) -$$

$$-\sum_{c=1}^{N/2}\int d\vec{r}_2\langle\alpha_1|\psi_c^*(\vec{r}_2)\langle\alpha_2|r_{12}^{-1}\psi_c(\vec{r}_1)|\alpha_1\rangle|\alpha_2\rangle\psi_j(\vec{r}_2) -$$

$$-\sum_{c=1}^{N/2}\int d\vec{r}_2\langle\alpha_1|\psi_c^*(\vec{r}_2)\langle\beta_2|r_{12}^{-1}\psi_c(\vec{r}_1)|\beta_1\rangle|\alpha_2\rangle\psi_j(\vec{r}_2) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_2) \qquad (356)$$

כעת נבצע את האינטגרציה על הספינים בה האיבר האחרון במשוואה (356) נופל בגלל אורתוגונליות ספין, דבר הנובע מהעובדה שאינטראקציות חילוף קיימות בין אלקטרונים בעלי ספין זהה בלבד. לאחר האינטגרציה שני איברי הקולומב צבורים ולכן נקבל:

$$\hat f(\vec r_1)\psi_j(\vec r_1)=\hat h(\vec r_1)\psi_j(\vec r_1)+\left[2\sum_{c=1}^{N/2}\int d\vec r_2\,\psi_c^*(\vec r_2)\,r_{12}^{-1}\,\psi_c(\vec r_2)\right]\psi_j(\vec r_1)-$$
$$-\left[\sum_{c=1}^{N/2}\int d\vec r_2\,\psi_c^*(\vec r_2)\,r_{12}^{-1}\,\psi_j(\vec r_2)\right]\psi_c(\vec r_1)=\varepsilon_j\,\psi_j(\vec r_1)\qquad(357)$$

מכאן שאופרטור פוק עבור קליפה סגורה מקבל את הצורה הבאה:

$$\hat f(\vec r_1)=\hat h(\vec r_1)+\sum_{a=1}^{N/2}\int d\vec r_2\,\psi_a^*(\vec r_2)\,(2-\hat P_{12})\,r_{12}^{-1}\,\psi_a(\vec r_2)\qquad(358)$$

וכאשר נגדיר את אופרטורי קולומב והחילוף עבור מצב בעל "קליפה-סגורה":

$$\left\{\begin{array}{l}\hat J_a(1)\equiv\int d\vec r_2\,\psi_a^*(\vec r_2)\,r_{12}^{-1}\,\psi_a(\vec r_2)\\[2mm] \hat K_a(1)\psi_i(1)\equiv\left[\int d\vec r_2\,\psi_a^*(\vec r_2)\,r_{12}^{-1}\,\psi_i(\vec r_2)\right]\psi_a(\vec r_1)\end{array}\right.\qquad(359)$$

נקבל:

$$\hat f(\vec r_1)=\hat h(\vec r_1)+\sum_{a=1}^{N/2}2\hat J_a(1)-\hat K_a(1)\qquad(360)$$

משוואות אלו אנלוגיות למשוואות שקיבלנו עבור הספין-אורביטלים פרט לכך שהסכום הינו על $N/2$ האורביטלים המרחביים המאוכלסים אכלוס כפול והמקדם 2 שמכפיל את $\hat J_a(1)$. משוואות HF עבור האורביטלים המרחביים של מולקולה בעלת קליפה-סגורה ניתנות אם כן ע"י:

$$\hat f(\vec r_1)\,\psi_j(\vec r_1)=\varepsilon_j\,\psi_j(\vec r_1)\qquad(361)$$

את ביטוי האנרגיה הכללית במונחים של האורביטלים המולקולריים המרחביים עבור המקרה בעל קליפה סגורה המתואר ע"י הדטרמיננטה: $|\Psi_0\rangle=|\psi_a\bar\psi_a\cdots\psi_m\bar\psi_m\cdots\psi_{N/2}\bar\psi_{N/2}\rangle$ קיבלנו בעבר (263):

$$E_0=\langle\Psi_0|\hat H|\Psi_0\rangle=2\sum_a^{N/2}(a|\hat h|a)+\sum_a^{N/2}\sum_b^{N/2}2(aa|bb)-(ab|ba)=$$
$$=2\sum_a^{N/2}h_{aa}+\sum_a^{N/2}\sum_b^{N/2}(2J_{ab}-K_{ab})\qquad(362)$$

ניתן גם כן להגדיר את הביטוי עבור האנרגיה האורביטלית במונחים של האורביטלות המרחביות המולקולריות. דבר זה יבוצע בתרגיל בית והתשובה הסופית נתונה ע"י:

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i|\hat h|\chi_i\rangle + \sum_{b=1}^{N}\langle \chi_i\chi_b||\chi_i\chi_b\rangle \underset{\text{closed shell, restricted.}}{=}$$

$$= (\psi_i|\hat h|\psi_i) + \sum_{b=1}^{N/2}\left[2(ii|bb) - (ib|bi)\right] = h_{ii} + \sum_{b=1}^{N/2}(2J_{ib} - K_{ib}) \quad (363)$$

בעזרת ביטויים אלו ניתן כעת לרשום ביטויים עבור מצבים שונים למערכות בעלות קליפה סגורה. לדוגמא, עבור מולקולת H_2 בתאור בסיס מינימלי:

ε_2 ——— $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 - 1s_2)$

ε_1 —↑↓— $\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 + 1s_2)$

ניתן לחשב את האנרגיה הכוללת ע"י שימוש במשוואות. כל אחד משני האלקטרונים המאוכלסים ב-ψ_a מרגיש אנרגיה קינטית ודוחה אלקטרוסטטית של הגרעינים. תרומה זו נתונה $2h_{aa} = 2(\psi_a|\hat h|\psi_a)$

בנוסף קיימת אינטראקציה קולומבית בין שני האלקטרונים המאוכלסים ב ψ_a $J_{aa} = (\psi_a\psi_a|\psi_a\psi_a)$

כיוון שהאלקטרונים הם בעלי ספין הפוך לא קיימת ביניהם אינטראקציות שחלוף ולכן האנרגיה הכוללת במצב היסוד בקירוב HF נתונה ע"י: $E_0 = 2h_{aa} + J_{aa}$.

ביטוי זה תואם את משוואה (362) שכן $J_{aa} = K_{aa}$.

ניתן באופן דומה לחשב את האנרגיות האורביטליות:

ε_2 ——— ψ_2

ε_1 —↑ ↓— ψ_1

בכדי לחשב את ε_1 עלינו לסכם רק את תרומות האינטראקציות של אלקטרון אחד המאכלס את האורביטל ψ_1 (מוקף בעיגול). לאלקטרון זה יש אנרגיה קינטית ומשיכה לגרעינים h_{11} ואינטראקציה קולומבית עם האלקטרון השני J_{11} ולכן:

$$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{11}$$

כעת עבור אורביטלים וירטואליים, כפי שראינו בעבר, האנרגיה האורביטלית מתייחסת לאינטראקציות של אלקטרון נוסף (N+1) המאוכלס באורביטל הוירטואלי בהתאם לתאורמת koopmans'. במקרה שלפנינו עלינו להשאיר את שני האלקטרונים שב-(ψ_1) ולהוסיף אלקטרון שלישי באורביטל המרחבי המולקולרי הוירטואלי ψ_2:

ε_2 —↑— ψ_2

ε_1 —↑↓— ψ_1

לאלקטרון הבודד תרומה קינטית ומשיכה לשדה הגרעינים h_{22}. בנוסף יש אינטראקציות קולומביות עם האלקטרונים ב- ψ_1 $2J_{12}$ ואינטראקציית חילוף אחת עם האלקטרון ב- ψ_1 בעל ספין זהה לשלו - K_{12} - ובסה"כ נקבל כי:

$$\varepsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12}.$$

שתי התוצאות האחרונות מתאימות למשוואה הכללית עבור מערכת בעלת "קליפה סגורה" שרשמנו במשוואה (363).

הצגה בבסיס אטומי - משוואות Roothaan.

כעת משהוצאנו את הספין מן המשוואות, חישוב האורביטלים המולקולריים המרחביים נתון ע"י פתרון המשוואה האינטגרו-דיפרנציאלית הבאה:

$$f(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \qquad (364)$$

ניתן לפתור בעיה זו בצורה נומרית. פתרונות מדויקים כגון מקובלים במערכות אטומיות. למערכות מולקולריות פתרונות נומריים הינם קשים ביותר. תרומתו של Roothaan הייתה להראות כי כאשר מציגים בסיס ידוע וקבוע של פונקציות מרחביות, המשוואות (364) הופכות לאוסף של משוואות אלגבריות הניתנות לפתרון סטנדרטי במתמטיקה מטריציונית ע"י המחשב.

אנו מציגים בסיס סופי מגודל K של פונקציות מרחביות $\{\phi_\mu(\vec{r}) | \mu=1,2,\dots K\}$ ומפתחים את האורביטלים המולקולריים המרחביים אשר צורתם אינה ידועה כקומבינציה ליניארית באורביטלי הבסיס:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i}\phi_\mu \quad ; \; i = 1,2,\dots,K \qquad (365)$$

לו הבסיס $\{\phi_\mu\}$ היה שלם הפיתוח (365) היה מדויק ללא תלות ב- ϕ_μ. במציאות אנו מוגבלים לבסיס סופי מגודל K של פונ' בסיס. לכן חשוב להשתמש בבסיס אשר יאפשר, במידת האפשר, פיתוח מדויק של האורביטלים המולקולריים המרחביים בעיקר עבור אלו המאוכלסים שכן הם קובעים את האנרגיה הכללית של המערכת E_0 במצב היסוד. נדון בהמשך בשיקולים לבחירת הבסיס. לעת עתה נניח ש הבסיס נתון וידוע ונזכור שככל שהבסיס מתקרב לשלמות כך ההצגה של האורביטלים המולקולריים המרחביים מתקרבת לשלמות. לכל בסיס סופי האורביטלים המולקולריים שיתקבלו יהיו קרובים למצבים העצמיים של אופרטור Fock.

ממשוואה (365) הבעיה של מציאת האורביטלים המולקולריים הופכת לבעיה של חישוב מקדמי הפיתוח $c_{\nu i}$ בבסיס. בדומה למה שעשינו בפרק, נקבל משוואה אלגברית ע"י הצבת הפיתוח (365) במשוואות HF האינטגרו-דיפרנציאליות (364):

$$\hat{f}(1)\sum_{\nu} c_{\nu i}\,\phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i}\,\phi_{\nu}(1) \qquad (366)$$

ע"י הכפלת משוואה (366) משמאל ב $\phi_{\mu}^{*}(1)$ וביצוע אינטגרציה לפי הקואורדינטות של אלקטרון מס' 1:

$$\sum_{\nu} c_{\nu i}\int d\vec{r}_1\,\phi_{\mu}^{*}(1)\,\hat{f}(1)\,\phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i}\int d\vec{r}_1\,\phi_{\mu}^{*}(1)\,\phi_{\nu}(1) \qquad (367)$$

כעת נגדיר שתי מטריצות:

1. מטריצת החפיפה בעלת האלמנטים:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1\,\phi_{\mu}^{*}(1)\,\phi_{\nu}(1) \qquad (368)$$

מטריצה זו הינה הרמיטית ובד"כ ממשית ולכן סימטרית מגודל KXK. פונקציות הבסיס $\{\phi_{\mu}\}$ נבחרות מנורמלות ובלתי-תלויות ליניארית. עם זאת הן לא בהכרח אורתוגונליות ולכן אלמנטי המטריצה מקיימים $0 \le |S_{\mu\nu}| \le 1$. האיברים האלכסוניים, מטעמי נירמול, הינן $S_{\mu\mu} = 1$ והאיברים הלא-אלכסוניים נעים בין 1 ל- 1-. הסימן של האיברים הלא אלכסוניים תלוי בסימן היחסי של שתי הפונקציות הבסיס באינטגרל, באינטראקציה היחסית ביניהם ובמרחק ביניהם  לעומת . כאשר שני אלמנטי מטריצה שאינם אלכסוניים $S_{\mu\nu}$ ~ 1 - מתקרבים ליחידה (בערכם) כלומר האורביטלים מתקרבים לחפיפה מלאה אזי הבסיס מכיל תלויות ליניאריות בין פו' הבסיס ולכן יש לצמצם את אחת מבין שתי הפונקציות מן הבסיס. כיוון שהמטריצה הינה הרמיטית, ניתן ללכסנה ע"י טרנספורמציה אוניטרית. הע"ע המתקבלים שבהצגה האלכסונית והן של האלכסון יהיו תמיד חיוביים ולכן המטריצה נקראת positive-definite - חיובית בהחלט. תלויות ליניאריות בבסיס תגרומנה ערכים עצמיים קרובים לאפס.

2. מטריצת Fock בעלת האלמנטים:

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1\,\phi_{\mu}^{*}(1)\,\hat{f}(1)\,\phi_{\nu}(1) \qquad (369)$$

גם הינה מטריצה הרמיטית ובד"כ ממשית וסימטרית מגודל KXK. האופרטור - $\hat{f}$

הינו אופרטור חד-אלקטרוני ועל-כן כל סט של פונקציות חד-אלקטרוניות יגדיר הצגה מטריציונית מסוג זה ~~עבור~~ האופרטור.

באמצעות הגדרות אלו משוואה (367) ניתנת לכתיבה באופן הבא:

$$\sum_\nu C_{\nu i} F_{\mu\nu} = \underline{\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i}} = \varepsilon_i \sum_\nu C_{\nu i} S_{\mu\nu} = \underline{\varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu i}}$$

או:

$$\sum_\nu^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu^K S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad ; \quad i = 1,2,\ldots,K \;;\; \mu = 1,2,\ldots,K \qquad (370)$$

אלו הן משוואות Roothaan אשר ניתנות לכתיבה מטריציונית באופן הבא:

$$\hat F \hat C = \hat S \hat C \hat\varepsilon \qquad (371)$$

כאשר המטריצה $\hat C$ הינה מטריצה מגודל $K\times K$ המכילה את מקדמי הפיתוח של K ~~אורביטלים~~ אורביטלים מולקולריים מרחביים ב-K פו' בסיס מרחביות.

$$\hat C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} = \left(\begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ \vdots \\ C_{K1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{12} \\ C_{22} \\ \vdots \\ C_{K2} \end{pmatrix} \cdots \begin{pmatrix} C_{1K} \\ C_{2K} \\ \vdots \\ C_{KK} \end{pmatrix} \right) \qquad (372)$$

מקדמי הפיתוח עבור ψ_1.

מקדמי הפיתוח עבור ψ_2.

מקדמי הפיתוח עבור ψ_K.

המטריצה $\hat\varepsilon$ הינה מטריצה אלכסונית מהצורה:

$$\hat\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & 0 \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \varepsilon_K \end{pmatrix} \qquad (373)$$

כאשר על האלכסון נמצאות האנרגיות האורביטליות ε_i.

בשלב זה הבעיה של מציאת האורביטלים המולקולריים המרחביים $\{\psi_i\}$ והאנרגיות האורביטליות $\{\varepsilon_i\}$ הפכה לבעיה של פתרון המשוואה המטריציונית $\hat F \hat C = \hat S \hat C \hat\varepsilon$. בכדי להמשיך, עלינו למצוא ביטוי מפורש עבור מטריצת Fock.

לשם כך, עלינו להגדיר תחילה את המושג של מטריצת הצפיפות (density matrix).