צפיפות המטען ומטריצת הצפיפות

במכניקת הקוונטים ההסתברות למציאת אלקטרון המאוכלס אורביטל מרחבי $\psi_a(\vec{r})$ באלמנט נפח $d\vec{r}$ סביב הנקודה $\vec{r}$ נתונה ע"י $|\psi_a(\vec{r})|^2 d\vec{r}$, כאשר $|\psi_a(\vec{r})|^2$ הינה צפיפות ההסתברות או צפיפות המטען. כאשר דנים במערכת בעלת קליפה סגורה המתוארת ע"י דטרמיננטה יחידה בה כל אורביטל מאוכלס (מרחבי מולקולרי) $\psi_a(\vec{r})$ מכיל שני אלקטרונים הצפיפות האלקטרונית הכוללת נתונה ע"י סכום התרומות מכל אחד מן האורביטלים המאוכלסים כך ש:

בהמשך נראה כי: $\rho = \int\int\int\ldots\int |\Psi|^2$ וזה נותן את התשובה הנכונה.

$$\rho(\vec{r}) = 2\sum_{a=1}^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2 \qquad (374)$$

כאשר $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ הינה ההסתברות למציאת אלקטרון כלשהו בנפח $d\vec{r}$ סביב הנקודה $\vec{r}$. כאשר מבצעים אינטגרציה על הצפיפות האלקטרונית על פני כל המרחב מקבלים את מספר האלקטרונים:

$$\int d\vec{r}\rho(\vec{r}) = 2\sum_{a=1}^{N/2} \underbrace{\int d\vec{r}\,|\psi_a(\vec{r})|^2}_{1} = 2\sum_{a=1}^{N/2} 1 = 2\cdot\frac{N}{2} = N \qquad (375)$$

מכיוון שעבור פונקציית גל מהסוג של דטרמיננטת סלייטר יחידה הצפיפות האלקטרונית הכוללת הינה סכום הצפיפויות האלקטרוניות אותן תורם כל אלקטרון בנפרד.
כעת נשתמש בפרישה בבסיס האורביטלים האטומיים (365) ונציבה בהגדרה עבור הצפיפות האלקטרונית הכוללת:

$$\rho(\vec{r}) = 2\sum_{a=1}^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2 = 2\sum_{a=1}^{N/2} \psi_a^*(\vec{r})\psi_a(\vec{r}) =$$

$$= 2\sum_{a=1}^{N/2}\sum_{\nu}^{K} C_{\nu a}^*\phi_\nu^*(\vec{r})\sum_{\mu}^{K} C_{\mu a}\phi_\mu(\vec{r}) = \sum_{\nu\mu}\left[2\sum_{a=1}^{N/2} C_{\mu a}C_{\nu a}^*\right]\phi_\mu(\vec{r})\phi_\nu^*(\vec{r}) =$$

$$= \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu}\phi_\mu(\vec{r})\phi_\nu^*(\vec{r}) \qquad (376)$$

כאשר הגדרנו את מטריצת הצפיפות (density matrix) באופן הבא:

$$P_{\nu\mu} \equiv 2\sum_{a=1}^{N/2} C_{\mu a}C_{\nu a}^* \qquad (377)$$

ביטוי מפורש עבור מטריצת Fock.

במשוואה (369) הגדרנו את מטריצת Fock. בהגדרה זו מופיע אופרטור Fock אשר מכיל את הספין-אורביטלים המולקולריים. כעת נקבל ביטוי עבור אופרטור Fock באמצעות אורביטלי הבסיס ומטריצת הצפיפות.

מטריצת פוק היא הצגה המטריציונית של אופרטור פוק בבסיס האורביטלים הקוונטיים.

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{a=1}^{N/2}\left[2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)\right] \qquad (378)$$

כך ש:

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

$$= \underbrace{\int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1)\, \hat{h}(1)\, \phi_\nu(1)}_{1} + \underbrace{\sum_{a=1}^{N/2} \int \phi_\mu^*(1) \left[2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)\right] \phi_\nu(1)\, d\vec{r}_1}_{2} \qquad (379)$$

- עבור איבר מס' ① נגדיר את ~~המילטוניאן~~ אלמנטי מטריצת המילטוניאן הליבה (core):

$$① = H_{\mu\nu}^{core} = \int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1)\, \hat{h}(1)\, \phi_\nu(1) =$$

$$= \int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|}\right] \phi_\nu(1) =$$

$$= \underbrace{\int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2\right] \phi_\nu(1)}_{\text{אינטגרל אנרגיה קינטית.}} + \underbrace{\int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|}\right] \phi_\nu(1)}_{\text{אינטגרלי משיכה גרעיניים.}} =$$

$$\equiv T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} \qquad (380)$$

בהינתן הבסיס האטומי ומיקומי האטומים נדרש לחשב את אלמנטי המטריצה של $\hat{T}$ ושל $\hat{V}^{nucl}$ ע"י ביצוע האינטגרציות המרחביות החד-אלקטרוניות הרשומות מעלה ולבנות את המטריצה $\hat{H}^{core}$. המטריצה הזו נבנית פעם אחת בכל קומבינציה גרעינית ופונקציות בסיס נתונות והיא נשארת קבועה בתהליך האיטרטיבי למציאת פתרונות משוואות HF.

~~כעת עלינו להזיק את איבר מס' ②:~~

$$\cancel{\int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1)\, \hat{J}_a(1)\, \phi_\nu(1) = \int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1) \left[\int d\vec{x}_2\, \chi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2)\right] \phi_\nu(1) =}$$

$$\cancel{= \int d\vec{r}_1\, d\vec{x}_2\, \phi_\mu^*(1)\, \phi_\nu(1)\, r_{12}^{-1}\, \chi_a^*(2)\, \chi_a(2) =}$$

$$\cancel{= \int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, \phi_\mu^*(1)\, \phi_\nu(1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_a^*(2)\, \psi_a(2)\, \underbrace{\langle \alpha_2 | \alpha_2 \rangle}_{= 1 \,=\, \langle \beta_2 | \beta_2 \rangle} = (\mu\nu|aa)}$$

או

כעת עלינו להעריך את איבר ②:

$$\int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1)\hat{J}_a(1)\phi_\nu(1) \overset{(359)}{=} \int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1)\left[\int d\vec{r}_2\, \psi_a^*(\vec{r}_2)\, r_{12}^{-1}\, \psi_a(\vec{r}_2)\right]\phi_\nu(1) =$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\ \phi_\mu^*(\vec{r}_1)\phi_\nu(\vec{r}_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_a^*(\vec{r}_2)\psi_a(\vec{r}_2) = (\mu\nu|aa) \qquad (381)$$

ובאופן דומה:

$$\int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1)\hat{K}_a(1)\phi_\nu(1) \overset{(359)}{=} \int d\vec{r}_1\, \phi_\mu^*(1)\left[\int d\vec{r}_2\, \psi_a^*(2)\, r_{12}^{-1}\, \phi_\nu(2)\right]\psi_a(1) =$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\ \phi_\mu^*(1)\psi_a(1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_a^*(2)\phi_\nu(2) = (\mu a|a\nu) \qquad (382)$$

ולכן:

$$② = \sum_{a=1}^{N/2}\left[2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu)\right] \qquad (383)$$

כעת עלינו להכניס את הפרישה של הפונקציות $\psi_a(\vec{r})$ בבסיס $\{\phi_\mu\}$ בביטוי ②:

$$(\mu\nu|aa) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\ \phi_\mu^*(\vec{r}_1)\phi_\nu(\vec{r}_1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_a^*(\vec{r}_2)\psi_a(\vec{r}_2) =$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\ \phi_\mu^*(\vec{r}_1)\phi_\nu(\vec{r}_1)\, r_{12}^{-1}\left(\sum_\sigma^K C_{\sigma a}^*\phi_\sigma^*(\vec{r}_2)\right)\left(\sum_\lambda^K C_{\lambda a}\phi_\lambda(\vec{r}_2)\right) =$$

$$= \sum_{\sigma=1}^K\sum_{\lambda=1}^K C_{\lambda a}C_{\sigma a}^* \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \phi_\mu^*(\vec{r}_1)\phi_\nu(\vec{r}_1)\, r_{12}^{-1}\, \phi_\sigma^*(\vec{r}_2)\phi_\lambda(\vec{r}_2) =$$

$$= \sum_{\sigma=1}^K\sum_{\lambda=1}^K C_{\lambda a}C_{\sigma a}^*\ (\mu\nu|\sigma\lambda) \qquad (384)$$

כולם אורביטלים בבסיס
אטומיים.

ובאופן דומה:

$$(\mu a|a\nu) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \phi_\mu^*(1)\psi_a(1)\, r_{12}^{-1}\, \psi_a^*(2)\phi_\nu(2) =$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \phi_\mu^*(1)\left(\sum_{\lambda=1}^K C_{\lambda a}\phi_\lambda(1)\right) r_{12}^{-1}\left(\sum_{\sigma=1}^K C_{\sigma a}^*\phi_\sigma^*(2)\right)\phi_\nu(2) =$$

$$= \sum_{\lambda,\sigma}^K C_{\lambda a}C_{\sigma a}^*\ \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \phi_\mu^*(1)\phi_\lambda(1)\, r_{12}^{-1}\, \phi_\sigma^*(2)\phi_\nu(2) =$$

$$= \sum_{\lambda,\sigma}^K C_{\lambda a}C_{\sigma a}^*\,(\mu\lambda|\sigma\nu) \qquad (385)$$

ובסה"כ עבור ביטוי ② נקבל:

$$② \overset{(383),(384),(385)}{=} \sum_{a=1}^{N/2}\left[2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu)\right] = \sum_{a=1}^{N/2}\left[2\sum_{\sigma,\lambda}^K C_{\lambda a}C_{\sigma a}^*(\mu\nu|\sigma\lambda) - \sum_{\sigma,\lambda}^K C_{\lambda a}C_{\sigma a}^*(\mu\lambda|\sigma\nu)\right] =$$

$$= \sum_{\sigma,\lambda}^K\left(\sum_{a=1}^{N/2} C_{\lambda a}C_{\sigma a}^*\right)\left[2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)\right] = \sum_{\lambda,\sigma}^K P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right] \equiv G_{\mu\nu} \qquad (386)$$

ובסה"כ נקבל כי:

$$F_{\mu\nu} = H^{core}_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \qquad (387)$$

כאשר $G_{\mu\nu}$ הוא החלק הדו-אלקטרוני של מטריצת Fock, אשר תלוי במטריצת הצפיפות $\hat{P}$

ובנוסף של אינטגרלים דו-אלקטרוניים מרחביים סביב אורביטלי הבסיס:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \phi^*_\mu(1)\phi_\nu(1)\, r_{12}^{-1}\, \phi^*_\lambda(2)\phi_\sigma(2) \qquad (388)$$

עקב מספרם הגדול, החישוב של האינטגרלים הדו-אלקטרוניים מהווה את צוואר הבקבוק (בנוסף ללכסון המטריצה) בחישובי HF.

כיוון שמטריצת פוק תלויה במטריצת הצפיפות או לחלופין במטריצת המקדמים:

$$\hat{F} = \hat{F}(\hat{P}) = \hat{F}(\hat{C}) \qquad (389)$$

משוואות Roothaan הן משוואות לא ליניאריות:

$$\hat{F}(\hat{C})\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\hat{\varepsilon} \qquad (390)$$

ונדרש לפתור אותן באופן איטרטיבי!

תהליך ה-SCF

התהליך הטכני לפתרון משוואות (390) ניתן ע"י האלגוריתם הבא:

1. הגדרת המולקולה (מיקום הגרעינים $\{\vec{R}_A\}$, המספרים האטומיים $\{Z_A\}$ ומספר האלקטרונים N).
2. הגדרת הבסיס $\{\phi_\mu\}$.
3. חישוב אלמנטי המטריצה והאינטגרלים הדו-אלקטרוניים סביב פונקציות הבסיס: $S_{\mu\nu}$ (368), $H^{core}_{\mu\nu}$ (380), $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ (388).
4. ניחוש ראשוני למטריצת הצפיפות $\hat{P}$.
5. חישוב המטריצה $\hat{G}$ מתוך $\hat{P}$ והאינטגרלים הדו-אלקטרוניים (386) (388)
6. הוספת $\hat{H}^{core}$ (380) ל-$\hat{G}$ (386) לקבלת ה-Fock matrix הכוללת (387). $\hat{F} = \hat{G} + \hat{H}^{core}$
7. פתרון המשוואה $\hat{F}\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\hat{\varepsilon}$ (390) באמצעות תהליכים סטנדרטיים של אלגברה ליניארית נומרית.
8. בניית מטריצת צפיפות חדשה $\hat{P}$ באמצעות מטריצת המקדמים $\hat{C}$ דרך משוואה (377).
9. בדיקת התכנסות ע"י השוואת המטריצה $\hat{P}$ החדשה למטריצה $\hat{P}$ הקודמת.

של מול קריטריון התכנסות קבוע מראש. אם התהליך לא התכנס חוזרים
לשלב 5 עם מטריצת הצפיפות החדשה.

10. אם התהליך התכנס, השתמש בפתרון הנתון ע"י המטריצות $\hat{F}$, $\hat{P}$, $\hat{C}$
בכדי לחשב ערכי תצפית וגדלים נדרשים על פי רצונך.

* ניתן לבצע אופטימיזציה גאומטרית ע"י מציאת סט הקואורדינטות הגרעיניות שממזערות את האנרגיה הכללית המחושבת בעזרתם. ישנן דרכים רבות למציאת מינימום על גבי משטח הפוטנציאל הגרעיני ה-3M מימדי. שיטות אלו אינן נכנסות למסגרת הקורס הנוכחי.

* בניחוש ראשוני למטריצת הצפיפות בסעיף 4 ניתן לבחור $\hat{O}=\hat{P}$ כך שמקדמים של $\hat{F}$ להיות $\hat{H}^{core}$. בכך בוחרים את הניחוש ההתחלתי של האורביטלים המולקולאריים להיות בקירוב המערכת בזנחת האינטראקציות בין האלקטרונים. שיטה אחרת תשתמש בקירוב טוב יותר עבור $\hat{P}$ דוגמת חשבון extended Hückel לבניית $\hat{P}$ הראשונית - כלומר שימוש במקדמי הפונקציה שמתקבלים מחשב Hückel בכדי לחשב את $\hat{P}_{init}$. בחירה מושכלת כזו תשפר את הסיכוי להתכנסות.

* בכדי להבטיח התכנסות ישנן שיטות שמאיצות את התהליך ה-SCF ע"י שימוש בהיסטוריה של $\hat{P}$ מהאיטרציות הקודמות בכדי לחשב $\hat{P}$ חדש באופן מיטבי. Damping ו- DIIS הן דוגמאות לשיטות כאלה.

* השלבים צורכי הזמן באלגוריתם הינם:

1. חישוב האינטגרלים הדו-אלקטרוניים סביב כל הבסיס - נעשה פעם אחת לפני התהליך ה-SCF. ($\sim N^4$)
2. איסוף אלמנטי המטריצה של $G_{\mu\nu}$ המרכיבים את ($\sim N^4$) מטריצת $G_{\mu\nu}$. האינטגרלים הדו-אלקטרוניים נשמרים בדרך כלל בדיסק הקשיח והקריאה שלהם (עקב מספרם הרב) לצורך בניית $G_{\mu\nu}$ (386) מהדיסק דורשת זמן חישובי רב.
3. ליכסון המטריצה $\hat{F}$ לקבלת $\hat{C}$ ו- $\hat{\varepsilon}$.

* בקריטריון התכנסות לתהליך ה-SCF ניתן לחשב את האנרגיה הכללית של שתי איטרציות עוקבות ולדרוש כי ההפרש ביניהן יהיה קטן מערך נתון. בד"כ $\delta=10^{-6}$ Hartree הינו הקריטריון המתאים לכל צורך מעשי שהוא.

לחילופין, ניתן לדרוש כי אלמנטי מטריצת הצפיפות יתכנסו עד שסטיית התקן של הפרשי האלמנטים תהיה קטנה מדיוק נתון שהוא:

$$\left[K^{-2}\sum_{\mu}\sum_{\nu}\left[P_{\mu\nu}^{(i)}-P_{\mu\nu}^{(i-1)}\right]^2\right]^{1/2}<\delta$$

ממדים

בדרך כלל $10^{-4}=\delta$ במטריצת הצפיפות ייתן שגיאות באנרגיה של 10^{-6} Hartree ומטה.

ערכי התצפית ואנליזת אוכלוס.

בהינתן פונקציית הגל המכונסת (אשר במונחים של $\hat{C}$), ובהינתן מטריצת Fock המכונסת ומטריצת האנרגיות האורביטליות $\hat{\varepsilon}$ נוכל לחשב קירובים לגדלים פיזיקליים שונים של המערכת המולקולרית. נותן שתי דוגמאות.

1. האנרגיה הכללית - כפי שראינו מספר פעמים בעבר (362) האנרגיה הכללית האלקטרונית נתונה ע"י הביטוי:

$$E_0=\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle=2\sum_{a=1}^{N/2}h_{aa}+\sum_{a=1}^{N/2}\sum_{b=1}^{N/2}2J_{ab}-K_{ab} \qquad (391)$$

האנרגיה האורביטלית ניתנת ע"י הביטוי (363):

$$\varepsilon_a=f_{aa}=h_{aa}+\sum_{b=1}^{N/2}2J_{ab}-K_{ab} \qquad (392)$$

ניתן לראות אפוא כי:

$$E_0=\sum_{a=1}^{N/2}\left(h_{aa}+\varepsilon_a\right) \qquad (393)$$

וכאשר נציב את הפיתוח של האורביטלים המולקולריים באמצעות פונקציות הבסיס (365) נקבל את הביטוי הבא עבור האנרגיה הכללית האלקטרונית במונחים של המטריצות שחישבנו $\hat{P},\hat{H}^{core},\hat{F}$ (תרגיל בית):

$$E_0=\frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\nu}P_{\mu\nu}\left(H^{core}_{\nu\mu}+F_{\nu\mu}\right) \qquad (394)$$

כאשר נחשב את E_0 במשוואה (394) באמצעות אותה מטריצת $\hat{P}$ מכונסת אשר יצרה את $\hat{F}$ נקבל חסם עליון ממש לאנרגיה האלקטרונית המדויקת לפי עקרון הווריאציה, ממנו והלאה. במהלך כל איטרציה נקבל חסם עליון אשר בד"כ יתכנס באופן מונוטוני מלמעלה לערך המכונס.

המשוואה הכללית ניתנת ע"י הוספת הדחיה הגרעינית לביטוי עבור E_0:

$$E_{tot} = E_0 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \frac{1}{2}\sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}\left(H^{core}_{\nu\mu} + F_{\nu\mu}\right) + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad (395)$$

ניתן בצ"ב את הגדלים החשובים ביותר **ביחוד** בהקשר של מציאת מבנים אופטימליים.
כיוון שגאומטריות שיווי המשקל מתקבלות במינימום הגלובלי של E_{tot}.

2. מומנט הדיפול

רוב התכונות המולקולריות שהיינו מעוניינים בהם ניתנות לביטוי כתוחלות של אופרטורים חד-אלקטרוניים. כגון גדלים כמו מומנט הדיפול והקוודרופול, צפיפות המטען ליד הגרעין, הסוספטיביליות הדיאמגנטית ונדומה בתוך כללי אופרטורים מהצורה:

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^{N} h(i) \qquad (396)$$

כאשר $h(i)$ אינו בהכרח המילטוניאן הליבה (h^{core}) אלא אופרטור כלשהו התלוי בקואורדינטות של אלקטרון בודד. ערכי תוחלת של אופרטורים כאלו, כפי שראינו בעבר, נתונים ע"י:

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \langle \underbrace{\Psi_0}_{\text{פונ' הגל הרב-אלקטרונית}} | \hat{O}_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^{N/2} (\underbrace{\psi_a}_{\text{האורביטלים המולקולריים המאוכלסים}} | h | \psi_a) = \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} (\underbrace{\nu}_{\text{פונ' הבסיס}} | h | \mu) \qquad (397)$$

כך שבהינתן מטריצת הצפיפות המכוננת כל שעלינו לעשות הוא לחשב אינטגרלים חד-אלקטרוניים סביב פונ' הבסיס $(\mu|h|\nu)$ בכדי לחשב את ערך התוחלת של האופרטור החד-אלקטרוני.

כזכור ניתן ביטוי עבור מומנט הדיפול ~~[illegible]~~ מומנט הדיפול הקלאסי עבור אוסף של מטענים q_i המפוזרים בנקודות $\vec{r}_i$ ניתן ע"י:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \qquad (398)$$

התמרה של ביטוי זה למכניקת הקוונטים נתונה ע"י:

$$\vec{\mu} = \langle \Psi_0 | -\sum_{i=1}^{N} \hat{\vec{r}}_i | \Psi_0 \rangle = -\sum_{i=1}^{N} \langle \Psi_0 | \hat{\vec{r}}_i | \Psi_0 \rangle \qquad (399)$$

כאשר סימן ה"-" נובע ממטען האלקטרון השלילי.

עבור מערכת מולקולרית יש להוסיף לביטוי זה את תרומת הגרעינים למומנט הדיפול, ולכן:

$$\hat{\vec{\mu}}_{mol} = \underbrace{\langle \Psi_0 | -\sum_{i=1}^{N} \hat{\vec{r}}_i | \Psi_0 \rangle}_{\text{תרומה } \bar{e} \text{ קוונטית}} + \underbrace{\sum_A Z_A \vec{R}_A}_{\text{תרומה גרעינית קלאסית}} \qquad (400)$$

האופרטור $\sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i$ - הוא אופרטור חד-אלקטרוני (סכום) ולכן מתוך משוואה (337) נקבל כי:

$$\vec{\mu} = -\sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}(\nu|\hat{\vec{r}}|\mu) + \sum_{A} Z_A \vec{R}_A \qquad (401)$$

וזהי משוואה וקטורית אשר רכיביה נתונים ע"י (לדוגמא עבור רכיב ה-X):

$$\mu_x = -\sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}(\nu|\hat{X}|\mu) + \sum_{A} Z_A X_A \qquad (402)$$

ולשם חישוב מומנט הדיפול עלינו לקבל את מטריצת הצפיפות $\hat{P}$ המבוקשת ולחשב ~~את~~ אוסף האינטגרלים המרחביים התלת ממדיים סביב פוני הבסיס:

$$(\nu|X|\mu) = \int d\vec{r}_1\, \phi_\nu^*(\vec{r}_1)\, X_1\, \phi_\mu(\vec{r}_1) \qquad (403)$$

3. הצפיפות האלקטרונית נתונה ע"י (376):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}\, \phi_\mu(\vec{r})\phi_\nu^*(\vec{r}) \qquad (404)$$

והיא מייצגת את ההסתברות למציאת אלקטרון במקומות שונים במרחב. בד"כ נהוג לייצגה ע"י קונטורים מרחביים שווי הסתברות. אין הגדרה חד ערכית למספר האלקטרונים המיוחסים לאטום או גרעין נתון במולקולה ולכן ~~...~~ בכמה דרכים נדרש לבצע אנליזה מסוגלת. אחת הדרכים לביצוע אנליזה כזו היא ~~...~~ מתבססת על כך שמתקיים:

$$2\sum_{a=1}^{N/2}\int d\vec{r}\, |\psi_a(\vec{r})|^2 = N \qquad (405)$$

מתוך משוואה זו ניתן לראות כי כיוון שהאלקטרונים מאוכלסים בצורות ~~...~~ באורביטלים מרחביים מולקולריים, נוכל להציג את הפריסה בפוני הבסיס הממורכזים סביב הגרעינים (המיקומים) לבחון ~~...~~ מהי התרומה של כל פוני בסיס אטומית לצפיפות הכללית:

$$N = 2\sum_{a=1}^{N/2}\int d\vec{r}\, |\psi_a|^2 = \underbrace{\sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu}}_{\text{הצגת הפריסה בבסיס}} = \sum_{\mu}(\hat{P}\hat{S})_{\mu\mu} = tr(\hat{P}\hat{S}) \qquad (406)$$

מכאן נוכל לפרש את האיבר $(\hat{P}\hat{S})_{\mu\mu}$ כמספר האלקטרונים המאכלסים את אורביטל הבסיס ϕ_μ. אנליזה זו נקראת אנליזת אכלוס מיליקן - Mulliken population analysis. וכיוון שהנחנו כי פוני הבסיס ממורכזות סביב הגרעינים, כמות האלקטרונים שמיוחסים לכל אטום תינתן ע"י סכום התרומות $(\hat{P}\hat{S})_{\mu\mu}$ ע"פ כל ~~...~~ פוני הבסיס המשוייכות למרכז

הגרעיני הנתון. המטען שייך לכל ~~אטום~~ אטומים במולקולה עפ"י אנליזת מוליקן:

$$q_A^{Mull} = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\hat{P}\hat{S})_{\mu\mu} \qquad (407)$$

המטען הגרעיני של אטום A.

פונ' בסיס הממורכזות סביב אטום A.

הגדרה זו אינה יחידה כלל ועיקר. כיוון שפרמוטציה ציקלית ב- tr שמופיע במשוואה (406) אינה משנה את התשובה ניתן לכתוב כי:

$$N = tr(\hat{P}\hat{S}) = tr(\hat{S}^{\alpha}\hat{P}\hat{S}^{1-\alpha}) \qquad (408)$$

עבור α שרירותי. עבור בחירת $\alpha = 1/2$ נקבל:

$$N = tr(\hat{S}^{1/2}\hat{P}\hat{S}^{1/2}) = tr(\hat{P}') \; ; \; \hat{P}' \equiv \hat{S}^{1/2}\hat{P}\hat{S}^{1/2} \qquad (408)$$

איברי האלכסון של $\hat{P}'$ המתאימים $P'_{\mu\mu}$ משמשים כבסיס לאנליזת אכלוס הנקראת: Löwdin population analysis

$$q_A^{Löw} = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\hat{S}^{1/2}\hat{P}\hat{S}^{1/2})_{\mu\mu} \qquad (409)$$

הצגה זו מלכסנת את $\hat{S}$ ומתאימה למשוואות HF בצורה של משוואה קוואזי-עצמית quasi-Eigen-value problem במקום Generalized eigenvalue problem עם המטריצה $\hat{S}$ - מטריצת החפיפה (371).

חשוב לזכור כי אנליזות מסוג זה אינן יחידות ומאפשרות השוואות איכותיות בין המטענים החלקיים של המרכיבים האטומיים השונים במולקולה בין מולקולות שונות המחושבות באמצעות אותו הבסיס. חשוב לציין כי הבסיס יהיה מאוזן בין האטומים השונים במולקולה. ניתן לדוגמא, לבחור בסיס קרוב לשלמות עבור מולקולת המים H–O–H בו כל פונ' הבסיס ממורכזות סביב אטום החמצן. כאשר נבצע אנליזת אכלוס בעזרת אחת השיטות שהוזכרו לעיל נקבל כי מטען אטומי המימן במולקולה הוא +1 והמטען על החמצן הוא -2 אבל אין פונ' בסיס שמתאימות למטען על המימן. על כן יש להיזהר מאוד בעת מתן פרשנות פיזיקלית לאנליזות האכלוס.