בינם לבין עצמם בלי לשנות את ערך התוחלת $E_0=\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle$
מכאן שניתן לעשות טרנספורמציה אוניטרית של הספין-אורביטלות לבסיס בו ε_{ba} אלכסוני - בבסיס זה נקרא הבסיס הקאנוני והצגה הקאנונית של משוואות Hartree-Fock המשוואות הן פסאודו-משוואות ערך עצמי.

- משוואות HF הקאנוניות.

נתבונן בסט חדש של ספין-אורביטלות $\{\chi'_a\}$ אשר מתקבל מתוך הסט הישן של הספין-אורביטלות $\{\chi_a\}$ המתקבלות מפתרון משוואה (307) ע"י טרנספורמציה אוניטרית:

$$\chi'_a=\sum_b \chi_b U_{ba} \tag{308}$$

המקיימת את הקשר

$$\hat{U}^\dagger=\hat{U}^{-1} \tag{309}$$

טרנספורמציה זו משמרת את תכונת האורתונורמליות כך שאם $\{\chi_a\}$ היה סט אורתונורמלי של ספין-אורביטלות כך יהיה גם $\{\chi'_a\}$.
נגדיר כעת את המטריצה $\hat{A}$ באופן הבא:

$$\hat{A}=\begin{pmatrix} \chi_a(1) & \chi_b(1) & \cdots & \chi_n(1) & \chi_m(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_a(2) & \chi_b(2) & \cdots & \chi_n(2) & \chi_m(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_a(N) & \chi_b(N) & \cdots & \chi_n(N) & \chi_m(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \tag{310}$$

כך ש-$|\Psi_0\rangle$ הינה הדטרמיננטה המנורמלת של מטריצה זו:

$$|\Psi_0\rangle=(N!)^{-1/2}\det(\hat{A}) \tag{311}$$

מתוך משוואות (308) ו-(310) ניתן לראות כי מתקיים:

$$\hat{A}'=\hat{A}\hat{U}=\begin{pmatrix} \chi_a(1) & \chi_b(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_a(N) & \chi_b(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} U_{aa} & U_{ab} & \cdots & U_{aN} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{Na} & U_{Nb} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix}=$$

$$=\begin{pmatrix} \chi'_a(1) & \chi'_b(1) & \cdots & \chi'_N(1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi'_a(N) & \chi'_b(N) & \cdots & \chi'_N(N) \end{pmatrix} \tag{312}$$

לדוגמא עבור האיבר $\chi'_a(1)$.

כעת כיוון שמתקיים כי:

$$\det(\hat{A}\hat{B})=\det(\hat{A})\det(\hat{B}) \qquad (313)$$

ניתן לחשב את הדטרמיננטה של האורביטלים החדשים באמצעות הספין-אורביטלים הישנים:

$$\det(\hat{A}')=\det(\hat{A})\det(U)=\det(U)\det(A) \qquad (314)$$

ובאמצעות משוואה (311) נקבל כי:

$$|\Psi_0'\rangle=\det(U)|\Psi_0\rangle \qquad (315)$$

כעת כיוון ש- $\hat{U}$ הוא טרנספורמציה אוניטרית מתקיים:

$$\hat{U}^{\dagger}\hat{U}=\hat{1} \qquad (316)$$

כלומר:

$$\det(U^{\dagger}U)=\det(\hat{U}^{\dagger})\det(U)=[\det(U)]^{*}\det(U)=|\det(U)|^{2}=\det(\hat{1})=1 \qquad (317)$$

נקבל כי: $\det(\hat{U})=e^{i\phi}$.

מכאן שכאשר מבצעים טרנספורמציה אוניטרית על האורביטלים האלקטרוניים פונ' הגל הרב-אלקטרונית נבדלת מהפונקציה המקורית בגורם פאזה בלבד $|\Psi_0'\rangle=e^{i\phi}|\Psi_0\rangle$ הינה.

וכיוון שכל גודל מדיד יהיה תלוי ב- $|\Psi_0|^2$ שתי פונקציות הגל, המקורית שנבנתה מתוך $\{\chi_a\}$ והמסובבת המבוססת על $\{\chi_a'\}$ מניבות את אותן התוצאות הפיזיקליות במדויק. כלומר שעבור דטרמיננטת סלייטר בודדת כל ערך תצפית יהיה אינווריאנטי לטרנספורמציה אוניטרית של הספין-אורביטלים האלקטרוניים. ~~[illegible]~~ מכאן שהספין-אורביטלים המגדירים את הפונקציה מוגדרות עד כדי טרנספורמציה אוניטרית.

זוהי תוצאה כללית ולא רק לפונ' הגל הרב [illegible] [illegible] משמעות [illegible]. [illegible] נוסף עוזרת הפונקציה [illegible].

מתוך תכונה זו ניתן כעת לפשט את משוואה (307) ולהפוך למשוואה דמויית ע"ע. לשם כך עלינו לבחון את השפעת הטרנספורמציה האוניטרית על אופרטור פוק שכן, כזכור, הוא מכיל את הספין-אורביטלים עצמן. ~~[illegible]~~ שני האיברים שמכילים את הספין-אורביטלים באופרטור פוק הינם איברי קולומב והחילוף.

עבור אופרטור קולומב נקבל:

$$\sum_a \hat{J}'_a(1)=\sum_a\int d\vec{x}_2\, \chi'^*_a(2)\, r_{12}^{-1}\, \chi'_a(2)=\sum_a\int d\vec{x}_2 \left(\sum_b \chi_b(2)U_{ba}\right)^* r_{12}^{-1}\left(\sum_c \chi_c(2)U_{ca}\right)=$$

$$=\sum_{b,c}\left[\sum_a U^*_{ba}U_{ca}\right]\int d\vec{x}_2\, \chi^*_b(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_c(2) \qquad (318)$$

כאשר מתקיים:

$$\sum_a U^*_{ba}U_{ca}=\sum_a \left(U^\dagger\right)_{ab}U_{ca}=\sum_a U_{ca}\left(U^\dagger\right)_{ab}=\left(UU^\dagger\right)_{cb}=\delta_{cb} \qquad (319)$$

ולכן נקבל:

$$\sum_a \hat{J}'_a(1)=\sum_{b,c}\delta_{cb}\int d\vec{x}_2\, \chi^*_b(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_c(2)=\sum_b\int d\vec{x}_2\, \chi^*_b(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(2)=$$

$$=\sum_b \hat{J}_b(1)\underset{b\to a}{=}\sum_a \hat{J}_a(1) \qquad (320)$$

כלומר, קיבלנו כי סכום אופרטורי קולומב המופיע באופרטור פוק הינו אינווריאנטי לטרנספורמציה האוניטארית של הספין-אורביטלים המולקולריים.

באופן דומה נוכיח עבור אופרטור השיחלוף:

$$\sum_b \hat{K}'_b(1)\chi'_a(1)=\sum_b\left[\int d\vec{x}_2\, \chi'^*_b(2)\, r_{12}^{-1}\, \chi'_a(2)\right]\chi'_b(1)=$$

$$=\sum_b\left[\int d\vec{x}_2\left(\sum_c \chi_c(2)U_{cb}\right)^*\frac{1}{r_{12}}\chi'_a(2)\right]\left(\sum_d \chi_d(1)U_{db}\right)=$$

$$=\sum_{c,d}\underbrace{\left(\sum_b U^*_{cb}U_{db}\right)}_{\overset{(319)}{=}\delta_{cd}}\left[\int d\vec{x}_2\, \chi^*_c(2)\frac{1}{r_{12}}\chi'_a(2)\right]\chi_d(1)=$$

$$=\sum_c\left[\int d\vec{x}_2\, \chi^*_c(2)\frac{1}{r_{12}}\chi'_a(2)\right]\chi_c(1)=\sum_c \hat{K}_c(1)\chi'_a(1)\underset{c\to b}{=}$$

$$=\sum_b \hat{K}_b(1)\chi'_a(1) \qquad (321)$$

מכיוון ששני האיברים התלויים בספין-אורביטלים באופרטור Fock הינם אינווריאנטיים לטרנספורמציה אוניטארית של הספין-אורביטלים ולכן אופרטור פוק כולו הינו אינווריאנטי לטרנספורמציה שכזו, כלומר:

$$\hat{f}'(1)=f(1) \qquad (322)$$

נותר כעת לקבוע את ההשפעה של טרנספורמציה אוניטארית על כופלי לגרנג' ε_{ba}.

לצורך כך נכפול את משוואה (307) ב- $\langle \chi_c|$ ונקבל:

$$\langle \chi_c | \hat{f} | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} \underbrace{\langle \chi_c | \chi_b \rangle}_{\delta_{cb}} = \varepsilon_{ca} \qquad (323)$$

כלומר ε_{ca} הינם אלמנטי מטריצה של אופרטור Fock.

כעת נוכל לכתוב כי:

$$\varepsilon'_{ab} = \int d\vec{x}_1\, \chi'^{*}_a(1)\, \hat{f}(1)\, \chi'_b(1) = \int d\vec{x}_1 \left(\sum_c \chi_c(1) U_{ca}\right)^{*} \hat{f}(1) \left(\sum_d \chi_d(1) U_{db}\right) =$$

$$= \sum_{cd} U^{*}_{ca} U_{db} \int d\vec{x}_1\, \chi_c(1)\, \hat{f}(1)\, \chi_d(1) = \sum_{cd} U^{*}_{ca}\, \varepsilon_{cd}\, U_{db} = \sum_{cd} (\hat{U}^{\dagger})_{ac}\, \varepsilon_{cd}\, U_{db} \qquad (324)$$

ובכתיב מטריצוני נקבל כי:

$$\hat{\varepsilon}' = \hat{U}^{\dagger} \hat{\varepsilon} \hat{U} \qquad (325)$$

כפי שראינו (298) $\hat{\varepsilon}$ הינה מטריצה הרמיטית. מכאן שניתן למצוא טרנספורמציה אוניטארית בה הצגה המטריציונית של $\hat{\varepsilon}$ הינה אלכסונית. כרגע, לא חשוב לנו לדעת מהי טרנספורמציה זו אלא העובדה כי היא קיימת. מכאן שקיים סט של ספין-אורביטלות $\{\chi'_a\}$ שמתקבל ע"י טרנספורמציה אוניטארית מהסט המקורי $\{\chi_a\}$ שעבורו המטריצה $\hat{\varepsilon}$ הינה אלכסונית כלומר $\varepsilon_{ba} = \delta_{ab}\varepsilon_a$ ולכן משוואה (307) הופכת למשוואה בסגנון-ערך עצמי:

$$\hat{f}' |\chi'_a\rangle = \sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} |\chi'_b\rangle = \sum_{b=1}^{N} \varepsilon'_a \delta_{ab} |\chi'_b\rangle = \varepsilon'_a |\chi'_a\rangle$$

$$\Rightarrow \quad \hat{f}' |\chi'_a\rangle = \varepsilon'_a |\chi'_a\rangle \qquad (326)$$

ובעזרת משוואה (322) נקבל כי:

$$\hat{f} |\chi'_a\rangle = \varepsilon'_a |\chi'_a\rangle \qquad (327)$$

הסט של הספין-אורביטלות אשר מלכסן את המטריצה $\hat{\varepsilon}$ נקרא סט הספין-אורביטלות הקאנוני. מכאן והלאה נשמיט את סימן ה"תג" ונרשום את משוואות HF באופן הבא:

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle \qquad (328)$$

הספין-אורביטלות הקאנוניות אשר מהוות פתרון למשוואה זו תהיינה בד"כ delocalized ויישאו את הסימטריה של המולקולה אשר מופיעה באופרטור Fock.

מהסט הנ"ל ניתן, ע"י טרנספורמציה אוניטארית, לקבל ספין אורביטלות אחרות שתהיינה ממוקמות סביב הקשרים לתת אינטואיציה כימית. בגלל שינוי האנרגיה הכוללת של המערכת.
אורביטות HF