

**WYZNACZANIE ORBITALI ATOMOWYCH I
MOLEKULARNYCH
METODA HARTREE-FOCKA**

Szukamy najlepszej (tzn. dającej najniższą energię) funkcji falowej wyznacznikowej:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Równoważnie: szukamy najlepszych orbitali.

W pierwszym kroku konstruujemy operator Hamiltona:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \text{const} \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \text{const} \end{aligned}$$

a następnie wyrażenie na wartość oczekiwaną

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

Wyznaczanie elementów macierzowych operatorów jedno- i dwu-elektronowych dla funkcji wyznacznikowych Ψ zbudowanych ze spinorbitali ψ_i

$$\Psi = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N|$$

REGUŁY SLATERA-CONDONA

Spinorbitale ψ_i są ortonormalne:

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$$

Operator jednoelektronowy:

$$\hat{F} = \sum_i \hat{f}(i)$$

Operator dwuelektronowy:

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}(i, j)$$

Poszukiwane elementy macierzowe:

$$F_{12} = \langle\Psi_1|\hat{F}|\Psi_2\rangle$$

$$G_{12} = \langle\Psi_1|\hat{G}|\Psi_2\rangle$$

Reguły Slatera-Condona:

- I reguła Slatera-Condona: $\Psi_1 = \Psi_2$

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{12} &= \sum_i^N \langle \psi_i(i) | \hat{f}(i) | \psi_i(i) \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i(1) | \hat{f}(1) | \psi_i(1) \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i^N f_{ii} \\ \mathbf{G}_{12} &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \psi_i(i) \psi_j(j) | \hat{g}(i, j) | \psi_i(i) \psi_j(j) \rangle - \langle \psi_i(i) \psi_j(j) | \hat{g}(i, j) | \psi_j(i) \psi_i(j) \rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{g}(1, 2) | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{g}(1, 2) | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi_j \psi_i \rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle)\end{aligned}$$

- **II reguła Slatera-Condona:** Ψ_2 : spinorbital ψ_i został zamieniony na ψ'_i (także unormowany i ortogonalny do pozostałych):

$$F_{12} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi'_i \rangle = f_{ii'}$$

$$G_{12} = \sum_j (\langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi'_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi_j \psi'_i \rangle) = \sum_j (\langle ij | i'j \rangle - \langle ij | ji' \rangle)$$

- **III reguła Slatera-Condona:** Ψ_2 : spinorbitale ψ_i i ψ_j zostały zamienione na ψ'_i i ψ'_j :

$$F_{12} = 0$$

$$G_{12} = (\langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi'_i \psi'_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{g} | \psi'_j \psi'_i \rangle) = (\langle ij | i'j' \rangle - \langle ij | j'i' \rangle)$$

- **IV reguła Slatera-Condona:** Ψ_2 różni się od Ψ_1 trzema lub więcej spinorbitalami

$$F_{12} = 0$$

$$G_{12} = 0$$

Podstawiając do równania

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

funkcję wyznacznikową Ψ i korzystając z I reguły Slatera-Condon, otrzymujemy:

$$E = \sum_{p=1}^N I_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq}) \quad (1)$$

gdzie:

$$I_p$$

$$I_p = \int \psi_p^*(i) \hat{h}(i) \psi_p(i) d\tau_i = h_{pp}$$

Całka I_p reprezentuje energię elektronu na orbitalu ϕ_p poruszającego się w potencjale pochodzącym od wszystkich jąder atomowych w cząsteczce.

$$\hat{h}(i) = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}$$

$$J_{pq}$$

$$J_{pq} = \int \psi_p^*(i)\psi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_p(i)\psi_q(j) d\tau_i d\tau_j = \langle pq|pq \rangle$$

Całka J_{pq} , zwana **całką kulombowską** może być przedstawiona jako:

$$J_{pq} = \int e\rho_p(i) \frac{k}{r_{ij}} e\rho_q(j) d\tau_i d\tau_j$$

a $\rho_r(k)$ reprezentuje gęstość ładunku elektronu k w stanie ϕ_r .

$$e\rho_r(k) = e\phi_r^*(k)\phi_r(k)$$

Zatem:

J_{pq} przedstawia energię kulombowskiego odpychania się elektronów opisywanych funkcjami ϕ_p i ϕ_q .

$$K_{pq}$$

$$K_{pq} = \int \psi_p^*(i)\psi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_q(i)\psi_p(j) d\tau_i d\tau_j = \langle pq|qp \rangle$$

Całka K_{pq} , **zwana całką wymienną**, jest konsekwencją faktu, że funkcja falowa Φ przedstawiona jest w formie wyznacznika. Znika dla spinorbitali o różnych funkcjach spinowych.

RÓWNANIA HARTREE-FOCKA

Aby znaleźć optymalną postać orbitali minimalizujemy funkcjonal $E[\phi]$

$$E[\phi] = \sum_{p=1}^N I_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

tj. dokonujemy wariacji orbitali ϕ_p tak, by energia była w minimum. Otrzymujemy układ równań całkowo-różniczkowych, zwanych **równaniami Hartree-Focka**:

$$\hat{F}(i)\phi_p(i) = \epsilon_p\phi_p(i) \quad p = 1, 2, \dots, N$$

gdzie $\hat{F}(i)$ jest tzw. operatorem Focka, zdefiniowanym jako:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{q=1}^N [\hat{J}_q(i) - \hat{K}_q(i)]$$

$\hat{h}(i)$ jest (wcześniej zdefiniowanym) operatorem **jednoelektronowym**:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}$$

$\hat{J}_q(i)$ jest operatorem **kulombowskim** zdefiniowanym jako:

$$\hat{J}_q(i) = \int \phi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_q(j) d\tau_j$$

$\hat{K}_q(i)$ jest operatorem **wymiennym** zdefiniowanym poprzez działanie na orbital:

$$\hat{K}_q(i)\phi_p(i) = \left[\int \phi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_p(j) d\tau_j \right] \phi_q(i)$$

Energie orbitalne

Wielkość ϵ_p występująca w równaniach Hartree-Focka jest wartością własną operatora Focka i ma sens energii elektronu opisywanego orbitalem ϕ_p poruszającego się w polu jąder atomowych i uśrednionym polu pozostałych elektronów.

Jest to tzw. **energia orbitalna**.

Z równania Hartree-Focka

$$\hat{F}(i)\phi_p(i) = \epsilon_p\phi_p(i)$$

otrzymujemy:

$$\epsilon_p = \int \phi_p^* \hat{F} \phi_p d\tau = I_p + \sum_{q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

Zauważmy, że

$$J_{pp} = K_{pp}$$

Szkic wyprowadzenia równań Hartree-Focka

$$E = \sum_{i=1}^N \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle)$$

Należy znaleźć funkcje ϕ_i dające najniższą energię przy warunku

$$\langle i|j \rangle = \delta_{ij}$$

Stosując metodę nieoznaczonych czynników Lagrange'a dokonujemy wariacji wyrażenia:

$$\delta(E - \sum_{ij} L_{ij} \langle i|j \rangle) = 0$$

Wariacji dokonuje się tylko z funkcji sprzężonej:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \langle \delta i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \delta i, j|ij \rangle + \langle i, \delta j|ij \rangle \\ - \langle \delta i, j|ji \rangle - \langle i, \delta j|ji \rangle) - \sum_{ij} L_{ij} \langle \delta i|j \rangle = 0 \end{aligned}$$

a po dalszych prostych przekształceniach:

$$\sum_{i=1}^N [\langle \delta i | h | i \rangle + \sum_j^N (\langle \delta i, j | i j \rangle - \langle \delta i, j | j i \rangle - L_{ij} \langle \delta i | j \rangle)] = 0$$

Ponieważ wariacje $\delta\phi_i$ są niezależne zatem aby równanie było spełnione współczynniki przy nich muszą się równać zeru.

$$\sum_{i=1}^N \delta i [\langle | h | i \rangle + \sum_j^N (\langle , j | i j \rangle - \langle , j | j i \rangle - L_{ij} \langle | j \rangle)] = 0 \quad l.p.$$

Otrzymujemy zatem równanie (wracamy do notacji pełnej):

$$h(1)\phi_i(1) + \sum_j^N \int \phi_j^*(2)g(1,2)\phi_j(2)dV_2\phi_i(1) - \sum_j^N \int \phi_j^*(2)g(1,2)\phi_i(2)dV_2\phi_j(1) = \sum_j^N L_{ij}\phi_i(1)$$

Transformacja unitarna:

$$\phi'_k = \sum_l u_{lk} \phi_l$$

zostawia równania niezmiennicze. Macierz transformacyjną \mathbf{U} wybieramy tak, by diagonalizowała macierz nieoznaczonych czynników Lagrange'a, \mathbf{L} :

$$\mathbf{U}^T \mathbf{L} \mathbf{U} = \mathbf{E}$$

Po ostatniej transformacji równanie (1) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} h(1)\phi_i(1) + \sum_j^N \int \phi_j^*(2)g(1,2)\phi_j(2)d\tau_2\phi_i(1) \\ - \sum_j^N \int \phi_j^*(2)g(1,2)\phi_i(2)d\tau_2\phi_j(1) = e_i\phi_i(1) \end{aligned}$$

czyli

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1)$$

Suma energii orbitalnych wszystkich N elektronów:

$$\sum_{p=1}^N \epsilon_p = \sum_{p=1}^N I_p + \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

Energia N -elektronowego układu z I reguły Slatera-Condon:

$$E = \sum_{p=1}^N I_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

Zatem energię elektronową cząsteczki możemy więc zapisać jako:

$$E = \sum_{p=1}^N \epsilon_p - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

Ponieważ w energii orbitalnej elektronu zawarta jest energia oddziaływania z wszystkimi pozostałymi elektronami, zatem sumując energie orbitalne wszystkich elektronów uwzględniamy oddziaływanie każdej pary elektronów (np. elektronów k i l) dwukrotnie: pierwszy raz w energii elektronu k , drugi raz w energii elektronu l . Stąd suma energii orbitalnych jest pomniejszona o energię oddziaływania międzyelektronowego.

Spin w równaniach Hartree-Focka

Ortonormalność funkcji spinowych:

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0\end{aligned}$$

Niezależność operatorów \hat{F} od spinu:

$$\begin{aligned}\langle \phi_i \alpha | h | \phi_i \alpha \rangle &= \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle \\ \langle \phi_i \alpha | h | \phi_i \beta \rangle &= \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle \langle \alpha | \beta \rangle = 0\end{aligned}$$

Niezależność operatorów \hat{G} od spinu:

kulombowski:

$$\langle \phi_i \alpha \phi_j \alpha | g | \phi_i \alpha \phi_j \alpha \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle ij | ij \rangle$$

wymienny:

$$\langle \phi_i \alpha \phi_j \alpha | g | \phi_j \alpha \phi_i \alpha \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle ij | ij \rangle$$

kulombowski:

$$\langle \phi_i \alpha \phi_j \beta | g | \phi_i \alpha \phi_j \beta \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle = \langle ij | ij \rangle$$

wymienny:

$$\langle \phi_i \alpha \phi_j \beta | g | \phi_j \beta \phi_i \alpha \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

UHF - metoda Hartree-Focka bez ograniczeń spinowych (Unrestricted Hartree-Fock)

Rozważmy układ, w którym mamy l spinorbitali o spinie α i k spinorbitali o spinie β , w dodatku część przestrzenna dla obydwu typów spinorbitali jest różna:

$$\Psi = |\phi_1\alpha\phi'_1\beta\phi_2\alpha\phi'_2\beta\cdots\phi_k\alpha\phi'_k\beta\cdots\phi_l\alpha|$$

lub

$$\Psi = | \overset{+}{\phi}_1\overset{-}{\phi}'_1\overset{+}{\phi}_2\overset{-}{\phi}'_2 \cdots \overset{+}{\phi}_k\overset{-}{\phi}'_k \cdots \overset{+}{\phi}_l |$$

Dla takiej funkcji wyznacznikowej wartość elementu macierzowego $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ w oparciu o I regułę Slatera-Condoni wynosi:

$$E = \sum_{p=1}^l I_p + \sum_{p'=1}^k I_{p'} + \frac{1}{2} \sum_{pq}^l (J_{pq} - K_{pq}) + \frac{1}{2} \sum_{p'q'}^k (J_{p'q'} - K_{p'q'}) + \sum_p^l \sum_{q'}^k J_{pq'}$$

Ogólne (bez wprowadzania spinu) równania Hartree-Focka

$$\begin{aligned}\hat{F}(i)\phi_p(i) &= \epsilon_p\phi_p(i) & p = 1, 2, \dots, N \\ \hat{F}(i) &= \hat{h}(i) + \sum_{q=1}^N [\hat{J}_q(i) - \hat{K}_q(i)]\end{aligned}$$

Mamy dwa układy równań:

$$\begin{aligned}\hat{F}(i)\phi_p(i) &= \epsilon_p\phi_p(i) & p = 1, 2, \dots, l \\ \hat{F}'(i)\phi'_p(i) &= \epsilon'_p\phi'_p(i) & p = 1, 2, \dots, k\end{aligned}$$

gdzie operatory Focka $F(i)$ oraz $F'(i)$ są zdefiniowane jako:

$$\begin{aligned}\hat{F}(i) &= \hat{h}(i) + \sum_{q=1}^l [\hat{J}_q(i) - \hat{K}_q(i)] + \sum_{q=1}^k J'_q(i) \\ \hat{F}'(i) &= \hat{h}(i) + \sum_{q=1}^k [\hat{J}'_q(i) - \hat{K}'_q(i)] + \sum_{q=1}^l J_q(i)\end{aligned}$$

RHF - metoda Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi (Restricted Hartree-Fock)

Układ zamknięto powłokowy, $N/2$ orbitali, każdy podwójnie obsadzony:

$$\Psi = |\phi_1\alpha\phi_1\beta\phi_2\alpha\phi_2\beta \cdots \phi_{\frac{N}{2}}\alpha\phi_{\frac{N}{2}}\beta|$$

lub

$$\Psi = | \overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}_1 \overset{+}{\phi}_2 \overset{-}{\phi}_2 \cdots \overset{+}{\phi}_{\frac{N}{2}} \overset{-}{\phi}_{\frac{N}{2}} |$$

$$\hat{F}(i)\phi_p(i) = \epsilon_p\phi_p(i) \quad p = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$$

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{q=1}^{\frac{N}{2}} [2\hat{J}_q(i) - \hat{K}_q(i)]$$

Rozwiązywanie równań Hartree-Focka

Metoda rozwiązywania równań Hartree-Focka (H.-F.) nosi nazwę metody SCF (Self Consistent Field) czyli **metody pola samouzgodnionego**.

Przykład: układ dwóch elektronów - jeden orbital, dwa spinorbitale - jedno równanie

$$\hat{F}(1)\phi_1(1) = e_1\phi_1(1)$$

gdzie $F(1)$ przyjmuje postać:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + 2\hat{J}_1(1) - \hat{K}_1(1)$$

Ponieważ z definicji operatorów \hat{J} i \hat{K} wynika, że

$$\hat{J}_k(1)\phi_k(1) = K_k(1)\phi_k(1)$$

wobec czego ostatecznie równanie można zapisać jako:

$$(\hat{h}(1) + \hat{J}_1(1))\phi_1(1) = e_1\phi_1(1) \quad (1)$$

a $\hat{J}_1(1)$ jest równe:

$$\hat{J}_1(1) = \int \phi_1^*(2) \frac{ke^2}{r_{12}} \phi_1(2) d\tau$$

Złożoność tego równania polega na tym, że funkcję ϕ_1 znajdujemy rozwiązując równanie (1), ale aby to równanie utworzyć winniśmy znać operator $\hat{J}_1(1)$ a tym samym funkcję ϕ_1 .

Metoda iteracyjna:

1. Zakładamy dowolną funkcję ϕ_1 - im bliższa rzeczywistej tym lepiej
2. Konstruujemy operator $\hat{J}_1(1)$, a tym samym równanie H.-F. (operator $\hat{h}(1)$ jest trywialny)
3. Rozwiązujemy równanie (1), tym samym znajdujemy funkcję ϕ_1 - z reguły różną od założonej.
4. Konstruujemy operator $\hat{J}_1(1)$, tym razem w oparciu o znalezioną funkcję ϕ_1
5. Powtarzamy punkty 3 i 4 tak długo aż funkcja wyznaczona z równania 1 nie będzie się różnić od funkcji użytej do konstrukcji operatora $\hat{J}_1(1)$

Ponieważ funkcja ϕ_1 (gdy w operatorze $\hat{J}_1(1)$ opisuje elektron 2) definiuje potencjałw jakim porusza się elektron 1, więc metoda SCF prowadzi do uzgodnienia potencjału wyjściowego z tym jaki uzyskuje się z równania H.F. - stąd nazwa SCF.

W ogólnym przypadku dla $\frac{N}{2}$ orbitali na wstępie *zakładamy* postać *wszystkich* orbitali by w pierwszej **iteracji** - po skonstruowaniu operatorów \hat{J} i \hat{K} po rozwiązaniu $\frac{N}{2}$ równań - wyznaczyć wszystkie orbitale. Te z kolei posłużą do skonstruowania operatorów i równań ... itd. aż do samouzgodnienia.

Nietrywialnym zagadnieniem jest rozwiązanie równań Hartree-Focka dla założonego uśrednionego potencjału pochodzącego od pozostałych elektronów. Dla atomów zasadniczym ułatwieniem jest:

$$\phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

ponieważ uśredniony potencjał w atomie ma symetrię sferyczną. W powyższych funkcjach nieznane są tylko części radialne i znajdujemy je na drodze numerycznej.

Numeryczne rozwiązania równań Hartree-Focka w postaci całkowo-różniczkowej możliwe są także dla liniowych molekuł.

Metodą stosowaną dla wszystkich układów (atomów i cząsteczek) jest wariant metody Hartree-Focka zwany metodą Hartree-Focka-Roothaana.