Chemia teoretyczna

Monika Musiał

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Instytut Chemii

Metoda Hartree-Focka (również znana jako metoda pola samouzgodnionego)

Przypomnijmy, że w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera operator $\hat{\mathbf{H}}$ dla cząsteczki zawierającej **K jąder atomowych i N elektronów** przyjmuje postać:

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{N}} \nabla_{\mathbf{i}}^{\mathbf{2}} - \sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathbf{K}} \frac{\mathbf{Z}_{\alpha}}{\mathbf{r}_{\mathbf{i}\alpha}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{N}} \sum_{\substack{\mathbf{j=1} \\ \mathbf{j \neq i}}}^{\mathbf{N}} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{r}_{\mathbf{ij}}} = \sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{N}} \hat{\mathbf{h}}(\mathbf{i})$$

Operator $\hat{\mathbf{h}}(\mathbf{i})$ odnosi się teraz do pojedynczego elektronu:

$$\hat{\mathbf{h}}(\mathbf{i}) = -\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \nabla_{\mathbf{i}}^{\mathbf{2}} - \sum_{\alpha=1}^{\mathbf{K}} \frac{\mathbf{Z}_{\alpha}}{\mathbf{r}_{\mathbf{i}\alpha}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \sum_{\substack{\mathbf{j=1} \\ \mathbf{j \neq i}}}^{\mathbf{N}} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{r}_{\mathbf{ij}}}$$

czy

$$\hat{\mathbf{h}}(\mathbf{i}) = \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{i}}^{\mathbf{en}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{i}}^{\mathbf{ee}}$$

Ponieważ wieloelektronowa funkcja falowa jest otrzymywana przez rozwiązanie równania Schrödingera:

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi = \mathbf{E}\Psi$$

w związku z tym możemy pokusić się o napisanie analogicznego równania dla jednoelektronowej funkcji z operatorem $\hat{h}(i)$:

$$\hat{\mathbf{h}}(\mathbf{i})\phi(\mathbf{i}) = \mathbf{e_i}\phi(\mathbf{i})?????$$

To równanie jest niepoprawne ze względu na ostatni składnik w $\hat{\mathbf{h}}(\mathbf{i})$, tj. $\hat{V}_i^{ee}$, (zależność od pozostałych elektronów). Hartree i Fock zaproponowali jak sobie radzić z tym członem i poprawny operator (operator Focka) dany jest wyrażeniem:

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{i}) = \hat{\mathbf{T}}_\mathbf{i} + \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{i}^\mathbf{en} + \hat{\mathbf{J}}_\mathbf{i} - \hat{\mathbf{K}}_\mathbf{i}$$

a odpowiednie równania Hartree-Focka przedstawiają się następująco:

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

Oddziaływania pomiędzy elektronami w operatorze Focka są reprezentowane przez człon kulombowski $\hat{J}_i$ zdefiniowany jako:

$$\mathbf{\hat{J}_i = \sum_{q=1}^{N} J_q(i) = \sum_{q=1}^{N} \int \phi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_q(j) d\tau_j}$$

z następującą definicją całki J_{pq}:

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

a człon wymienny $\hat{K}_i$ przyjmuje postać:

$$\mathbf{\hat{K}_i = \sum_{q=1}^{N} K_q(i)}$$

gdzie $K_q(i)$ jest zdefiniowany poprzez działanie na jednoelektronową funkcję:

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

a całka jest definiowana następująco:

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

Równania Hartree-Focka

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{i})\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{i}) = \epsilon_{\mathbf{p}}\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{i}) \quad \mathbf{p} = \mathbf{1}, \mathbf{2}, \ldots, \mathbf{N}$$

są skomplikowanymi równaniami całkowo-różniczkowymi, które nie są łatwe do rozwiązania. Otóż funkcje $\phi_p(i)$, które są znajdowane rozwiązując powyższe równanie, są używane w celu zdefiniowania operatora Focka poprzez operatory $\hat{J}$ i $\hat{K}$. To zmusza nas do rozwiązywania równań HF w sposób iteracyjny: na początku zakładamy dowolną funkcję $\phi_p(i)$ (im bliższa rzeczywistej tym lepiej) co pozwala nam skonstuować operatory $\hat{J}$ i $\hat{K}$ a potem rozwiązujemy równania HF żeby otrzymać nowy zestaw funkcji $\phi_p(i)$, które używamy w celu zdefiniowanoia nowych operatorów $\hat{J}$ i $\hat{K}$.

Energie orbitalne

Wielkość ϵ_p występująca w równaniach Hartree-Focka jest wartością własną operatora Focka i ma sens elektronu opisywanego spinorbitalem ϕ_p poruszającego się w polu jąder atomowych i uśrednionym polu pozostałych elektronów. Jest to tzw. energia orbitalna.

Z równania Hartree-Focka

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

otrzymujemy (tj. mnożąc z lewej strony przez ϕ_p^* i całkując):

$$\begin{aligned}\epsilon_p &= \langle\phi_p|F|\phi_p\rangle = \langle p|F|p\rangle \\ &= \langle p|T|p\rangle + \langle p|V^{en}|p\rangle + \sum_{q=1}^{N}(J_{pq} - K_{pq})\end{aligned}$$

Suma energii orbitalnych wszystkich N elektronów:

$$\sum_{p=1}^{N}\epsilon_p = \sum_{p=1}^{N}(\langle p|T|p\rangle + \langle p|V^{en}|p\rangle) + \sum_{p,q=1}^{N}(J_{pq} - K_{pq})$$

Z drugiej strony energia N-elektronowego układu może być obliczona z wyrażenia na wartość oczekiwaną:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \\ &= \sum_{p=1}^{N} (\langle p|T|p\rangle + \langle p|V^{en}|p\rangle) + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{N} (J_{pq} - K_{pq}) \end{aligned}$$

Zatem finalne wyrażenie na energię elektronową można zapisać:

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

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.

Metoda Hartree-Focka-Roothaana

Przedstawiamy orbital (atomowy lub molekularny) jako kombinację liniową pewnych funkcji bazowych χ_p:

$$\phi_i(1) = \sum_{p=1}^{M} c_{pi}\chi_p(1) \qquad (1)$$

gdzie M jest rozmiarem bazy.
Wstawiając ostatnie rozwinięcie do równania Hartree-Focka:

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

po kilku przekształceniach otrzymujemy:

$$\sum_{r}^{M} F_{qr} c_{ri} = e_i \sum_{r}^{M} c_{ri} S_{qr} \qquad dla\ q = 1, \cdots, M$$

lub

$$\sum_{r}^{M} (F_{qr} - e_i S_{qr}) c_{ri} = 0 \qquad dor\ q = 1, \cdots, M$$

lub w postaci macierzowej:

$$\mathbf{FC = SCE}$$

where

F - macierz Focka

S - macierz całek nakładania

C - macierz współczynników

E - diagonalna macierz energii

Elementy macierzy Focka (**F**) zapisywane są jako:

$$F_{qr} = h_{qr} + \sum_{t}^{M}\sum_{u}^{M} P_{tu}(\langle qt|ru\rangle - \langle qt|ur\rangle)$$

gdzie:

$$h_{qr} = \int \chi_q^*(i)(\hat{T}(i) + \hat{V}^{en}(i))\chi_r(i)d\tau_i$$

$$\langle qt|ru\rangle = \int \chi_q^*(i)\chi_t(j)^*\frac{1}{r_{ij}}\chi_r(i)\chi_u(j)d\tau_i d\tau_j$$

elementy macierzy gęstości (P_{tu}) definiowane są następująco:

$$P_{tu} = \sum_{j}^{N} c_{tj}^* c_{uj}$$

W praktyce prawie wszystkie obliczenia hartree-fockowskie prowadzi się metodą Hartree-Focka-Roothaana.

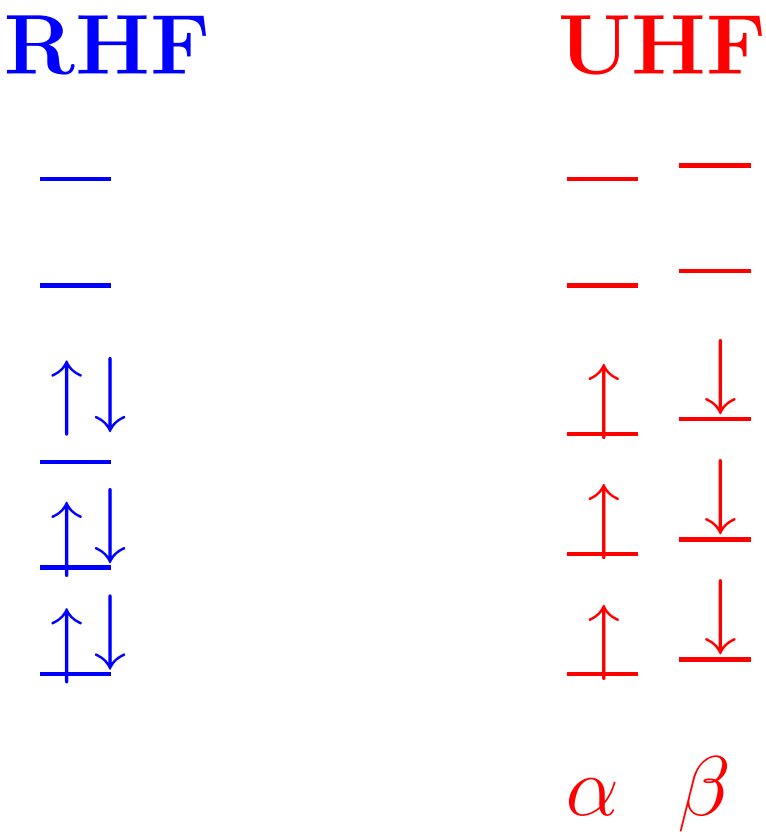
Schemat iteracyjny rozwiązywania równań Hartree-Focka-Roothaana:

1. Określamy bazę funkcyjna χ_i
2. Zakładamy postać orbitali poprzez przyjęcie pewnych współczynników w równaniu (1)
3. W oparciu o założone współczynniki C wyznaczmy macierz P
4. Obliczanie elementów macierzy F
5. Diagonalizacja macierzy F i tym samym znalezienie macierzy C (czyli nowego kompletu współczynników kombinacji liniowej)
6. Wracamy do punktu 2.

RHF vs. UHF

- RHF(Restricted Hartree Fock) - metoda Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi: układy zamkniętopowłokowe, $\frac{N}{2}$ orbitali, każdy podwójnie obsadzony
- UHF(Unrestricted Hartree-Fock) - metoda Hartree-Focka bez ograniczeń spinowych: l spinorbitali ze spinem α oraz k spinorbitali ze spinem β, cześci przestrzenne dla obydwu typów orbitali są różne (DODS - Different Orbitals for Different Spins)

RHF vs. UHF



UHF

wady UHF:

- brak dobrze zdefiniowanego spinu
- trudności z rozwiązywaniem równań

zaleta UHF:

- jest konsystentna rozmiarowo (ekstensywna)

RHF

wada RHF:

- nie jest konsystentna rozmiarowo

zaleta RHF:

- dobrze zdefiniowany spin
- dobra zbieżność równań HF

Wymiarowa ekstensywność

Poprawne skalowanie się energii z rozmiarem układu $\longrightarrow$ poprawne odseparowanie nieoddziałujacych fragmentów

Dla molekuły AB składajacej się z nieoddziałujących fragmentów A i B mamy:

$$\mathbf{E}_{\mathbf{CC}}^{\mathbf{AB}} = \mathbf{E}_{\mathbf{CC}}^{\mathbf{A}} + \mathbf{E}_{\mathbf{CC}}^{\mathbf{B}}$$

Krzywe energii potencjalnej (PECs - Potential Energy Curves) dla dwuatomowych cząsteczek (A–B)

