

Wyrażenie na wartość oczekiwaną hamiltonianu dla funkcji wyznacznikowej widzieliśmy już wcześniej:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle)$$

Zobaczmy też czemu równa się suma energii orbitalnych  $\varepsilon_a$  (od tej pory tak będziemy nazywać mnożniki nieoznaczone  $\lambda_a$  w równaniu Hartree-Focka):

$$\begin{aligned} \hat{f} | \chi_a \rangle &= \varepsilon_a | \chi_a \rangle \\ \sum_a \varepsilon_a &= \sum_a \langle \chi_a | \hat{f} | \chi_a \rangle \\ &= \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_a \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \end{aligned}$$

Wyrażenia te wyglądają podobnie, ale *nie są równe!* Różnią się o  $\frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle)$ . Zatem *suma energii orbitalnych nie jest równa energii stanu opisywanego funkcją wyznacznikową!* Energia orbitalna zawiera w sobie uśrednione oddziaływanie elektronu opisywanego danym (spin)orbitem ze wszystkimi innymi elektronami, zatem po wysumowaniu wszystkich będziemy każde oddziaływanie liczyć dwukrotnie (zaś w wyrażeniu na energię liczymy każde tylko raz).

Gwoli rozwiania ewentualnych wątpliwości z poprzedniego slajdu pokażmy, skąd wzięła się taka, a nie inna postać  $\langle \chi_a | \hat{f} | \chi_a \rangle$ .

$$\begin{aligned}
 \langle \chi_a | \hat{f} | \chi_a \rangle &= \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_b^{SO} \langle \chi_a | (\hat{J}_b - \hat{K}_b) | \chi_a \rangle \\
 &= \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_b^{SO} \left( \langle \chi_a | \hat{J}_b | \chi_a \rangle - \langle \chi_a | \hat{K}_b | \chi_a \rangle \right) \\
 &= \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_b^{SO} \left( \int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2) \right. \\
 &\quad \left. - \int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_2) \right) \\
 &= \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_b \left( \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \right)
 \end{aligned}$$

Jaki sens fizyczny mają zatem  $\varepsilon_a$ ? Aby to zobaczyć, przyjrzyjmy się wielkości zwanej energią/potencjałem jonizacji ( $IP$ ). Wyraża ona energię, jaką trzeba dostarczyć, by oderwać od atomu/cząsteczki elektron ze spinorbitalu  $c$  - czyli ją zjonizować ( $SO$  to zbiór spinorbitali,  $SO \setminus \{c\}$  to zbiór spinorbitali bez spinorbitalu  $c$ ):

$$IP_c = {}^{N-1}E_c - {}^N E_0$$

$${}^{N-1}E_c = \sum_a^{SO \setminus \{c\}} \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^{SO \setminus \{c\}} \sum_b^{SO \setminus \{c\}} (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle)$$

$${}^N E_0 = \sum_a^{SO} \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^{SO} \sum_b^{SO} (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle)$$

Powyższe sumy różnią się między sobą tylko tym, czy zawierają w sobie spinorbital  $c$ . Zatem:

$$IP_c = - \langle c | \hat{h} | c \rangle - \frac{1}{2} \sum_b^{SO} (\langle cb | cb \rangle - \langle cb | bc \rangle) - \frac{1}{2} \sum_a^{SO} (\langle ac | ac \rangle - \langle ac | ca \rangle)$$

$$= - \langle c | \hat{h} | c \rangle - \sum_b^{SO} (\langle cb | cb \rangle - \langle cb | bc \rangle) = -\varepsilon_c$$

Skorzystaliliśmy tu z dość oczywistej zależności  $\langle ab | cd \rangle = \langle ba | cd \rangle = \langle ba | dc \rangle$  (zajrzyj do „HF.pdf”, spójrz na definicję takiej całki). Ponadto nie ma znaczenia, czy w wyrażeniu na  $IP$  zawrzemy w sumach  $c$ , bo oczywiście  $\langle cc | cc \rangle - \langle cc | cc \rangle = 0$ .

W podobny sposób przeanalizujemy powinowactwo elektronowe ( $EA$ ), czyli energię wymienianą przez układ przy przyłączeniu do niego dodatkowego elektronu ( $SO \cup \{r\}$  to zbiór spinorbitali powiększony o spinorbital  $r$ ):

$$EA_r = {}^N E_0 - {}^{N+1} E_r$$

$${}^{N+1} E_r = \sum_a^{SO \cup \{r\}} \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^{SO \cup \{r\}} \sum_b^{SO \cup \{r\}} (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle)$$

$$EA_r = - \langle r | \hat{h} | r \rangle - \sum_b^{SO} (\langle rb | rb \rangle - \langle rb | br \rangle) = -\varepsilon_r$$

Wyniki te zbiera tzw. *twierdzenie Koopmansa*, które przypisuje energiom orbitalnym (spin)orbitali „obsadzonych” fizyczny sens energii jonizacji (ze znakiem minus), wirtualnych zaś - minus powinowactwa elektronowego. Warto tu zauważyć, że twierdzenie to zakłada przybliżenie jednoelektronowe (operuje na pojęciu spinorbitali 1-elektronowych), co nieodłącznie niesie za sobą problem z brakiem uwzględnienia korelacji kulombowskiej. Ponadto przyjmuje dość odważne założenie, że po procesie przyłączenia/odłączenia elektronu wszystkie pozostałe spinorbitale nie zmieniają się (nie ulegają relaksacji). Szczęśliwie te błędy zwykle kasują się dla  $IP$ , a dla  $EA$  niestety dodają.

Równanie Hartree-Focka, które wyprowadziliśmy ( $\hat{f}(1)|\chi_a(1)\rangle = \varepsilon_a|\chi_a(1)\rangle$ ), w zasadzie nic nie mówi o postaci spinorbitali  $\chi_a(1)$ , oczywiście poza ich ortonormalnością, której żądaliśmy podczas wyprowadzenia. Dlatego też metodę na nim opartą nazywamy *ogólną metodą Hartree-Focka*, czyli **GHF**. Spinorbitale mogą mieszać funkcje spinowe:

$$\chi_a(1) = \phi_{a,1}(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) + \phi_{a,2}(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)$$

Paradoksalnie nieco bardziej ograniczoną (ale mniej niż w następnej metodzie) postacią spinorbitali posługuje się **UHF**, czyli *nieograniczona metoda Hartree-Focka*, w której jedno z pary  $\phi_{a,1}(\vec{r}_1), \phi_{a,2}(\vec{r}_1)$  jest zerowe (czyli spinorbital nie miesza funkcji spinowych). Nadal nie ma jednak żadnego warunku wiążącego ze sobą różne spinorbitale  $\chi_a(1)$ .

Znajdziemy taki w **RHF**, czyli *ograniczonej metodzie Hartree-Focka*:

$$\chi_{2a-1}(1) = \phi_a(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

$$\chi_{2a}(1) = \phi_a(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)$$

czyli elektrony są „sparowane” po dwa - ich spinorbitale mają tę samą część przestrzenną (orbital). Ograniczona metoda Hartree-Focka dla układów otwartopowłokowych funkcjonuje pod hasłem **ROHF**, ale jej technikalnia są bardziej skomplikowane i wykraczają poza materiał tych ćwiczeń.

RHF jest wyjątkowo często spotykaną metodą w chemii kwantowej<sup>1</sup>. Dlatego też sprawdzimy, jak zmieni się postać równania Hartree-Focka dla przypadku RHF (równania GHF są *cały czas poprawne* - sprawdzamy tylko, czy da się je w RHF uprościć). Zapišmy fokian w GHF ( $SO$  oznacza, że sumowanie jest po wszystkich spinorbitalach):

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b^{SO} \left( \hat{\mathcal{J}}_b(1) - \hat{\mathcal{K}}_b(1) \right)$$

W RHF po dwa spinorbitale odpowiadają temu samemu orbitalowi (raz ze „spinem w górę”:  $\alpha$ , raz „w dół”:  $\beta$ ). Dlatego też jeśli powyższe sumy przeprowadzimy po orbitalach ( $O$ ), dostaniemy:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + 2 \sum_b^O \left( \hat{\mathcal{J}}_b(1) - \hat{\mathcal{K}}_b(1) \right) = \hat{h}(1) + \sum_b^O \left( 2\hat{\mathcal{J}}_b(1) - 2\hat{\mathcal{K}}_b(1) \right)$$

Jednocześnie wiemy (patrz plik „Slater.pdf”), że o ile całki kulombowskie (a więc i operatory kulombowskie) występują zawsze, o tyle wymienne dają niezerowy wkład tylko w przypadku takiej samej części spinowej w obu orbitalach wchodzących do całki. Jak wspomnieliśmy wcześniej, każdy orbital wystąpi w sumie raz z jedną, raz z drugą funkcją spinową. Dlatego też dla każdego orbitalu znika nam jeden operator wymienny  $\hat{\mathcal{K}}_b(1)$  i możemy zmasać stojącą przed nim dwójkę.

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b^O \left( 2\hat{\mathcal{J}}_b(1) - \hat{\mathcal{K}}_b(1) \right)$$

<sup>1</sup>UHF stwarza pewne problemy związane z tym, że całkowita wyznacznikowa funkcja falowa nie jest funkcją własną operatora kwadratu spinu.

Podobnie możemy zrobić w przypadku wzoru na wartość oczekiwaną energii:

$$\begin{aligned}
 E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_a^{SO} \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^{SO} \sum_b^{SO} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \\
 &= 2 \sum_a^O \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle + \frac{1}{2} 2 \sum_a^O 2 \sum_b^O (\langle \phi_a \phi_b | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_a \phi_b | \phi_b \phi_a \rangle) \\
 &= 2 \sum_a^O \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle + \sum_a^O \sum_b^O (2 \langle \phi_a \phi_b | \phi_a \phi_b \rangle - 2 \langle \phi_a \phi_b | \phi_b \phi_a \rangle) \\
 &= 2 \sum_a^O \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle + \sum_a^O \sum_b^O (2 \langle \phi_a \phi_b | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_a \phi_b | \phi_b \phi_a \rangle)
 \end{aligned}$$

Skorzystaliśmy tu z tych samych argumentów, co na poprzednim slajdzie. Wniosek: w przypadku RHF wygodniej jest przeprowadzić sumowanie po orbitalach zamiast po spinorbitalach (dwukrotnie mniej wyrazów do sumowania), ale dostajemy nieznacznie inne wzory i musimy o tym pamiętać.

Oczywiście nadal nie mówiliśmy nic o postaci orbitali  $\phi_a$ . W praktyce zwykle stosuje się podejście oparte na znanej nam metodzie Ritz'a - wyrażenie orbitali jako liniowych kombinacji funkcji bazowych ( $B$  - rozmiar bazy).

$$\phi_a(\vec{r}_1) = \sum_i^B c_{ai} \varphi_i(\vec{r}_1)$$

Funkcje bazy  $\varphi_i$  to w standardowym podejściu orbitale atomowe<sup>2</sup>. Przy omawianiu metody Ritz'a dostaliśmy równanie macierzowe:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon$$

Po zastosowaniu jej do równania Focka, jest praktycznie analogicznie:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon$$

Jeśli chcemy zapisać w zwarty sposób równania dla wszystkich rozpatrywanych orbitali, możemy zapisać to tak ( $\mathbf{C}$  i  $\epsilon$  są tu macierzami, ta ostatnia jest diagonalna):

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon$$

Jest to tzw. równanie macierzowe Roothana, a metodę nazywa się metodą Hartree-Focka-Roothana (HFR). Jest to równanie nieliniowe (tak jak operator Focka zależał od postaci spinorbitali, tak  $\mathbf{F}$  zależy od  $\mathbf{C}$ ). Wymusza to na nas założenie jakiejś początkowej postaci  $\mathbf{C}$  i rozwiązywanie iteracyjne (SCF). Ze względu na prostotę algorytmów obliczania pojawiających się całek, przeważnie  $\varphi_i$  to funkcje Gaussa.

*Paweł Czachorowski. Zezwalam na dowolne wykorzystanie niniejszego pliku. Korzystałem z: Szabo A., Ostlund N., „Modern Quantum Chemistry”, Dover Publications, Revised ed. edition (June 8, 2012) (wersja elektroniczna)*

<sup>2</sup>Mówimy wtedy o metodzie LCAO-MO: *Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbitals*     