

Pracujemy w przybliżeniu Borna-Oppenheimera:

$$E\phi_n(\vec{R}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + E_n^0(R) \right] \phi_n(\vec{R})$$

$$E_n^0 \psi_n^0 = \hat{H}^0 \psi_n^0$$

$$\hat{H}^0 = -\sum_i \frac{1}{2} \Delta_i + \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}}$$

Chcemy być w stanie rozwiązać powyższy problem dla dowolnej cząsteczki. Można by teraz w zasadzie zadać pytanie - po co komu metoda Hartree-Focka? Mamy jasno zdefiniowany problem, teraz wystarczy jakoś użyć metody wariacyjnej i znaleźć rozsądne przybliżenie funkcji własnych oraz wartości własnych powyższych równań. Jest to całkiem dobra intuicja, ale pozostaje pytanie - *jak to zrobić w praktyce*, czyli tak naprawdę *jaką postać funkcji próbnej przyjąć*? Skoro rozwiązując równanie dla atomu wodoru zakładaliśmy dla stanu podstawowego funkcję próbną w postaci $\psi(\vec{r}) = \mathcal{N}e^{-\alpha r}$ (\mathcal{N} - stała normalizacyjna), to czemu np. dla atomu helu nie wziąć:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{N}e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_{12}}$$

Oznaczyliśmy tu: r_1 i r_2 - odległości elektronów od jądra, r_{12} - odległość pomiędzy nimi. Na razie nie rozważamy części kątowej (zresztą stan podstawowy $1s^2$ ma symetrię sferyczną). Cóż, jest to całkiem niezły wybór funkcji próbnej - uwzględnia korelację ruchu elektronów, a także poprawnie opisuje zachowanie się każdego z nich z osobna zarówno w sytuacji, gdy któraś z odległości dąży do 0 lub ∞ . Niestety, wraz ze wzrostem złożoności układu, funkcje o takiej postaci prowadzą do coraz bardziej skomplikowanych postaci całek $\langle \psi | \hat{H}^0 | \psi \rangle$, co poważnie utrudnia ich stosowanie. Za ich pomocą można prowadzić obliczenia o ogromnej dokładności (np. powyżej 20 cyfr dla nierelatywistycznej energii stanu podstawowego H_2 w przybliżeniu Borna-Oppenheimera), ale mówiąc o chemii szukamy sposobów na obliczenia dla dużych cząsteczek!

Skoro jawna korelacja elektronów w funkcji falowej jest tak problematyczna, czemu by się jej nie pozbyć? Nasza wieloelektronowa funkcja próbna stałaby się iloczynem funkcji jednoelektronowych (zakładamy ich normalizację):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{N} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \cancel{\gamma r_1 r_2}} = \mathcal{N} e^{-\alpha r_1} e^{-\beta r_2} = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2)$$

Łatwo sprawdzić, że taka funkcja jest f. własną hamiltonianu będącego sumą hamiltonianów 1-elektronowych:

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}}$$

$$\hat{h}_i \phi_j(\vec{r}_i) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}_i)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= [\hat{h}_1 + \hat{h}_2] \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) = \epsilon_1 \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) + \epsilon_2 \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \\ &= [\epsilon_1 + \epsilon_2] \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) = [\epsilon_1 + \epsilon_2] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned}$$

UWAGA: Jako hamiltonian 1-elektronowy przyjęliśmy tutaj znany nam hamiltonian atomu wodoropodobnego, co prowadzi w efekcie do tzw. *przybliżenia nieoddziałujących elektronów* (bardzo kiepskiego jak można się domyślić). Powyższe rozumowanie jest jednak prawdziwe dla *dowolnego* hamiltonianu działającego na współrzędne tylko jednego elektronu - np. takiego, który w jakiś uśredniony sposób uwzględnia oddziaływanie z innymi elektronami!

Oczywiście w naszym opisie układu wieloelektronowego brakuje ważnej informacji - o spinie. W teorii nierelatywistycznej, jaką się zajmujemy, spin jest wprowadzany nieco „z kapelusza”, jako jeden z postulatów, ale nam nie będzie to przeszkadzać. Weźmy bazę (ortonormalną, zupełną) dwóch funkcji: $\alpha(\omega_i)$ i $\beta(\omega_i)$, gdzie ω_i to współrzędna spinowa i-tego elektronu¹:

$$\hat{s}_z \alpha(\omega_i) = \frac{1}{2} \alpha(\omega_i) \text{ („spin w górę”)}$$

$$\hat{s}_z \beta(\omega_i) = -\frac{1}{2} \beta(\omega_i) \text{ („spin w dół”)}$$

$$1 = \langle \alpha(\omega_i) | \alpha(\omega_i) \rangle = \langle \beta(\omega_i) | \beta(\omega_i) \rangle = \int d\omega_i \beta^*(\omega_i) \beta(\omega_i)$$

$$0 = \langle \alpha(\omega_i) | \beta(\omega_i) \rangle$$

Poprzednią funkcję należałoby zatem zapisać raczej tak:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \phi_1(\vec{x}_1) \phi_2(\vec{x}_2)$$

$$\phi_j(\vec{x}_i) = \begin{cases} \chi_j(\vec{r}_i) \alpha(\omega_i) \text{ albo} \\ \chi_j(\vec{r}_i) \beta(\omega_i) \end{cases}$$

$$\vec{x}_i = \{\vec{r}_i, \omega_i\}$$

$\phi_j(\vec{x}_i)$ nazywamy spinorbitem, $\chi_j(\vec{r}_i)$ - orbitalem.

¹Na obecnym etapie nie musimy nawet wdawać się w dyskusję czym ona jest i jakie wartości może przyjmować!

W ogólnym przypadku N-elektronowym mówimy o tzw. *iloczynie Hartree'ego*:

$$\psi^{HP}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \phi_1(\vec{x}_1) \cdots \phi_N(\vec{x}_N) = \prod_{n=1}^N \phi_n(\vec{x}_n)$$

W trywialny sposób możemy pokazać, że gęstość prawdopodobieństwa iloczynu Hartree'ego faktoryzuje się na iloczyn gęstości prawdopodobieństw dla poszczególnych elektronów:

$$\begin{aligned} |\psi^{HP}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 &= (\psi^{HP})^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \psi^{HP}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \\ |\psi^{HP}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 &= |\phi_1(\vec{x}_1)|^2 \cdots |\phi_N(\vec{x}_N)|^2 \end{aligned}$$

Czyli elektrony są całkowicie nieskorelowane - prawdopodobieństwo znalezienia jednego z nich w jakimś zestawie zmiennych \vec{x} nie zależy od tego, gdzie są inne! Mogliśmy się tego w sumie spodziewać - „wycięliśmy” odległość międzyelektronową z funkcji próbnej.

Pamiętajmy, że nasza funkcja powinna spełniać jeszcze dwie ważne własności. Po pierwsze, elektrony są *nierozróżnialne*, a ψ^{HP} ewidentnie przypisuje konkretne elektrony do konkretnych spinorbitali. Funkcja powinna być albo symetryczna względem zamiany cząstek (tak byłoby, gdyby elektrony były *bozonami*), albo antysymetryczna (i taka będzie, bo elektrony są *fermionami*). Najłatwiej to osiągnąć, kładąc (na początek weźmy nasz prosty układ dwuelektronowy):

$$\begin{aligned}\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) - \psi^{HP}(\vec{x}_2, \vec{x}_1) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) - \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1) \right]\end{aligned}$$

Czynnik $\frac{1}{\sqrt{2}}$ zapewnia normalizację. Łatwo zauważyć, że taka funkcja jest antysymetryczna²:

$$\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = -\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

Patrząc na postać $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$, widzimy, że to po prostu suma wszystkich możliwych (tutaj dwóch) „obsadzeń” spinorbitali przez elektrony, z odpowiednimi znakami zapewniającymi antysymetryczność.

²Tak naprawdę funkcja jawnie skorelowana z pierwszego slajdu również powinna zostać tak samo zantysymetryzowana!

Zatem, w ogólnym przypadku:

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{m=1}^N (-1)^{p(m)} \hat{P}_m \prod_{n=1}^N \phi_m(\vec{x}_n) = \sqrt{N!} \hat{A} \psi^{HP}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$$

Operator $\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_{m=1}^N (-1)^{p(m)} \hat{P}_m$ to operator antysymetryzacji, operator \hat{P}_m dokonuje permutacji elektronów, $p(m)$ jest liczbą przestawień, jakiej należy dokonać w ψ^{HP} , żeby otrzymać daną permutację (np. $p(m) = 1$ dla $\phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1)$ - dokonaliśmy jednej zamiany elektronów w oryginalnym iloczynie Hartree'ego). Równoważnie, ale nieco bardziej obrazowo, możemy zapisać funkcję w postaci *wyznacznika Slatera*:

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \equiv |\phi_1 \dots \phi_N\rangle \equiv |1 \dots N\rangle$$

W takiej postaci w naturalny sposób widać antysymetryczność (zamiana dwóch kolumn wyznacznika zmienia jego znak), a w szczególności tzw. *zakaz Pauliego* - jeżeli dwa elektrony „obsadzają” ten sam spinorbital, wyznacznik Slatera ma dwie takie same kolumny, przez co zeruje się (a zatem zeruje się i kwadrat jego modułu, przez co gęstość prawdopodobieństwa takiej konfiguracji jest zerowa). Wyznacznik zeruje się również gdy dwa elektrony znajdą się w tym samym położeniu i stanie spinowym (dwa takie same wiersze). Wyznacznik zachowuje swoją wartość po transpozycji ($|M| = |M^T|$), toteż czy zapisujemy go tak jak wyżej (w jednym wierszu ten sam elektron) czy transponujemy go (w jednym wierszu ten sam spinorbital), jest jedynie kwestią konwencji.

Gwoli uzupełnienia rozumowania możemy pokazać, że wyznacznik Slatera jest również (jak iloczyn Hartree'ego) funkcją własną hamiltonianu będącego sumą hamiltonianów jednoelektronowych (dla prostoty znów zrobimy to dla układu dwuelektronowego):

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \\
 \hat{h}_i \phi_j(\vec{x}_i) &= \hat{h}_i \chi_j(\vec{r}_i) f_j(\omega_i) = \epsilon_j \chi_j(\vec{r}_i) f_j(\omega_i) = \epsilon_j \phi_j(\vec{x}_i), \quad f = \alpha \vee f = \beta \\
 \hat{H}\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= [\hat{h}_1 + \hat{h}_2] \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) - \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\epsilon_1 \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) - \epsilon_2 \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1)] \\
 &+ \frac{1}{\sqrt{2}} [\epsilon_2 \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) - \epsilon_1 \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\epsilon_1 + \epsilon_2] [\phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) - \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1)] \\
 &= E\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)
 \end{aligned}$$

Nie powinno to dziwić, bo wyznacznik Slatera jest (dość szczególną) kombinacją liniową iloczynów Hartree'ego, zatem spełnia to samo równanie własne.

Na koniec zobaczmy jeszcze, czy gęstość prawdopodobieństwa stanu opisanego przez wyznacznik Slatera daje się jakoś sfaktoryzować.

$$\begin{aligned}
 |f|^2 &= f^* f \\
 |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1^*(\vec{x}_1)\phi_2^*(\vec{x}_2) - \phi_1^*(\vec{x}_2)\phi_2^*(\vec{x}_1)] \\
 &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) - \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_1)] \\
 &= \frac{1}{2} [|\phi_1(\vec{x}_1)|^2|\phi_2(\vec{x}_2)|^2 + |\phi_1(\vec{x}_2)|^2|\phi_2(\vec{x}_1)|^2] \\
 &\quad - \frac{1}{2} [\phi_1^*(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_1)\phi_2^*(\vec{x}_2)\phi_1(\vec{x}_2)] \\
 &\quad - \frac{1}{2} [\phi_1^*(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}_2)\phi_2^*(\vec{x}_1)\phi_1(\vec{x}_1)]
 \end{aligned}$$

Fragment zaznaczony na **czzerwono** to średnia dwóch gęstości prawdopodobieństwa dla niezależnych elektronów (bo, tak jak dla ψ^{HP} , w postaci iloczynu). Fakt, że jest to suma dwóch permutacji (elektrony „obsadzają” inne spinorbitale), zapewnia nierozróżnialność cząstek (i tak ma być). Fragment zaznaczony na **niebiesko** może (ale zaraz zobaczymy, że nie musi) zapewnić pewien rodzaj korelacji pomiędzy elektronami.

Wstawmy teraz jawną postać naszych spinorbitali (z wyszczególnioną częścią spinową) i scałkujmy (co ma sens uśredniania) po współrzędnych spinowych, żeby się ich pozbyć i przyjrzeć się tylko gęstości prawdopodobieństwa rozkładu przestrzennego:

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \int d\omega_1 d\omega_2 |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2$$

Najpierw weźmy przypadek, gdy elektrony opisywane są przez różne funkcje spinowe:

$$\phi_1(\vec{x}_i) = \chi_1(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i)$$

$$\phi_2(\vec{x}_i) = \chi_2(\vec{r}_i)\beta(\omega_i)$$

Po wyciąkowaniu po omegach (i skorzystaniu z ortonormalności funkcji α i β) dostaniemy:

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} [|\chi_1(\vec{r}_1)|^2 |\chi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\chi_1(\vec{r}_2)|^2 |\chi_2(\vec{r}_1)|^2]$$

W **czerwonej** części zawsze spotykają się te same funkcje spinowe i dlatego pozostała ona w końcowym wzorze. Część **niebieska** znikła - mieliśmy wyrażenia typu $\int d\omega_1 d\omega_2 \alpha^*(\omega_i)\beta(\omega_i) = 0$. Czyli *nie ma żadnej korelacji pomiędzy elektronami o przeciwnym spinie!* Co więcej, jeśli funkcje $\chi_1(\vec{r}_i)$ i $\chi_2(\vec{r}_i)$ nie mają węzłów, $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ jest zawsze większe od zera, czyli nie ma zabronionych konfiguracji układu.

Sprawdźmy przypadek, gdy spin elektronów jest taki sam (nieważne, czy weźmiemy α czy β):

$$\phi_1(\vec{x}_i) = \chi_1(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i)$$

$$\phi_2(\vec{x}_i) = \chi_2(\vec{r}_i)\alpha(\omega_i)$$

$$\begin{aligned} P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{2} [|\chi_1(\vec{r}_1)|^2|\chi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\chi_1(\vec{r}_2)|^2|\chi_2(\vec{r}_1)|^2] \\ &\quad - \frac{1}{2} [\chi_1^*(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_1)\chi_2^*(\vec{r}_2)\chi_1(\vec{r}_2)] \\ &\quad - \frac{1}{2} [\chi_1^*(\vec{r}_2)\chi_2(\vec{r}_2)\chi_2^*(\vec{r}_1)\chi_1(\vec{r}_1)] \end{aligned}$$

Tym razem mieliśmy wszędzie całki dwóch takich samych funkcji spinowych ($\int d\omega_1 d\omega_2 \alpha^*(\omega_i)\alpha(\omega_i) = 1$) i niebieska część wzoru „przeżyła”. Koreluje ona położenia elektronów i w skrajnych przypadkach ($\vec{r}_1 = \vec{r}_2$) powoduje równość części niebieskiej i czerwonej (z przeciwnym znakiem) i zerowanie się $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Efekt ten to tzw. dziura Fermiego/wymienna. Można tu też zauważyć, że jeśli położymy $\chi_1 = \chi_2$, to część niebieska i czerwona również będą takie same i dostaniemy zero (zakaz Pauliego).

Wniosek: *położenie elektronów o takim samym spinie jest skorelowane!* Czyli nie jest prawdą stwierdzenie, że, posługująca się wyznacznikami Slatera, metoda Hartree-Focka w ogóle nie uwzględnia korelacji. Owszem, nie uwzględnia korelacji związanej z odpychaniem elektrostatycznym elektronów (korelacja kulombowska/dynamiczna), bo pozbyliśmy się jej z postaci funkcji falowej. Uwzględnia ona jednak *korelację Fermiego/wymienną*, związaną z „unikaniem się” elektronów o takim samym spinie.

Podsumujmy: przyjmując wyznacznikową postać funkcji falowej udało nam się wyrazić problem wieloelektronowy w języku, którego już używaliśmy - jednoelektronowych orbitali. Kosztem, jaki płacimy za to uproszczenie, jest brak uwzględnienia korelacji kulombowskiej, co oczywiście będzie powodowało pewien błąd w obliczeniach. Byliśmy jednak przy tym w stanie zachować kluczowe własności funkcji falowej - nierozróżnialność elektronów i antysymetryczność funkcji względem zamiany każdego dwóch elektronów (co prowadzi do uwzględnienia korelacji Fermiego).

Metoda Hartree-Focka jest niczym innym, niż praktyczną implementacją wyznacznikowych funkcji falowych, a konkretnie sposobem na znalezienie najlepszej możliwej postaci wyznacznika (a więc spinorbitali³). Jak można się z powyższego domyślić, jest to metoda wariacyjna (więc błąd powodowany przez nieuwzględnienie korelacji kulombowskiej będzie powodował podwyższenie energii względem tej dokładnej).

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)

³W rzeczywistości bezpośrednio będziemy szukać postaci orbitali - nie będziemy ruszać funkcji spinowych.