

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{H} dla cząsteczki zawierającej K jąder atomowych i N elektronów przyjmuje postać:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$$

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

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

czy

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

Ponieważ wieloelektronowa funkcja falowa jest otrzymywana przez rozwiązanie równania Schrödingera:

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

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

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

To równanie jest niepoprawne ze względu na ostatni składnik w $\hat{h}(i)$, 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:

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

a odpowiednie równania Hartree-Focka przedstawiają się następująco:

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

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

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

z następującą definicją całki J_{pq} :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{p}\mathbf{q}} = \langle \phi_{\mathbf{p}} | \mathbf{J}_{\mathbf{q}} | \phi_{\mathbf{p}} \rangle = \int \int \phi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{i}) \phi_{\mathbf{q}}^*(\mathbf{j}) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{i}) \phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{j}) d\tau_{\mathbf{i}} d\tau_{\mathbf{j}} = \langle \mathbf{p}\mathbf{q} | \mathbf{p}\mathbf{q} \rangle$$

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

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

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

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

a całka jest definiowana następująco:

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

Równania Hartree-Focka

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

są skomplikowanymi równaniami całkowo-różniczkowymi, które nie są łatwe do rozwiązania. Otóż funkcje $\phi_{\mathbf{p}}(i)$, 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 $\phi_{\mathbf{p}}(i)$ (im bliższa rzeczywistej tym lepiej) co pozwala nam skonstruować operatory \hat{J} i \hat{K} a potem rozwiązujemy równania HF żeby otrzymać nowy zestaw funkcji $\phi_{\mathbf{p}}(i)$, które używamy w celu zdefiniowania 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 spinorbitem ϕ_p poruszającego się w polu jąder atomowych i uśrednionym polu pozostałych elektronów. Jest to tzw. energia orbitalna.

Z równania Hartree-Focka

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

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.

Rozwiązywanie równań Hartree-Focka: metoda pola samouzgodnionego (SCF: Self Consistent Field)

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

$$\hat{F}(1)\phi_1(1) = \epsilon_1\phi_1(1)$$

gdzie $F(1)$ przyjmuje postać:

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + 2\hat{J}_1(1) - \hat{K}_1(1)$$

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 ostatnie równanie można zapisać jako:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + \hat{J}_1(1)\right)\phi_1(1) = \epsilon_1\phi_1(1) \quad (1)$$

a $\hat{J}_1(1)$ jest równe:

$$\hat{J}_1(1) = \int \phi_1^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2) d\tau_2$$

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 .

Rozwiązaniem tego problemu jest schemat iteracyjny:

- 1 Zakładamy dowolną funkcję ϕ_1 - im bliższa rzeczywistej tym lepiej
- 2 Konstruujemy operator $\hat{J}_1(1)$, a tym samym równanie Hartree-Focka
- 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 potencjał w jakim porusza się elektron 1, więc metoda SCF prowadzi do uzgodnienia potencjału wyjściowego z tym jaki uzyskuje się z równania Hartree-Focka, stąd nazwa SCF.

W ogólnym przypadku dla 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.

Metoda Hartree-Focka-Roothaana

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

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

gdzie M jest rozmiarem bazy.

Wstawiając ostatnie rozwinięcie do równania Hartree-Focka:

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

po kilku przekształceniach otrzymujemy:

$$\sum_r^M F_{qr} c_{ri} = e_i \sum_r^M c_{ri} S_{qr} \quad \text{dla } q = 1, \dots, M$$

lub

$$\sum_r^M (F_{qr} - e_i S_{qr}) c_{ri} = 0 \quad \text{dla } q = 1, \dots, M$$

lub w postaci macierzowej:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

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 funkcjonalną 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 , części przestrzenne dla obydwu typów orbitali są różne (DODS - Different Orbitals for Different Spins)

RHF vs. UHF

RHF

—

—

↑↓

—

↑↓

↑↓

UHF

— —

— —

↑ ↓

↑ ↓

↑ ↓

α β

UHF

wady UHF:

- brak dobrze zdefiniowanego spinu
- trudności z rozwiązywaniem równań

zaleta UHF:

- jest konsyistentna rozmiarowo (ekstensywna)

RHF

wada RHF:

- nie jest konsyistentna rozmiarowo

zaleta RHF:

- dobrze zdefiniowany spin
- dobra zbieżność równań HF

Wymiarowa ekstensywność

**Poprawne skalowanie się energii z rozmiarem układu
→ poprawne odseparowanie nieoddziałujących
fragmentów**

Dla molekuly AB składającej się z nieoddziałujących fragmentów A i B mamy:

$$E_{CC}^{AB} = E_{CC}^A + E_{CC}^B$$

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

