

Metoda Hartree-Focka (Hartree'ego-Focka)

Metoda wariacyjna, w której przyjmuje się, że przybliżona funkcja falowa, opisująca stan układu n -elektronowego ma postać wyznacznika Slatera, zbudowanego z n spinorbitali

Do wyrażenia:

$$\varepsilon = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \geq E_0 \quad (1)$$

podstawiamy operator \hat{H} dla danego układu wieloelektronowego i funkcję Φ w postaci wyznacznika Slatera

Jak znaleźć najlepsze orbitale, z których skonstruowana jest funkcja Φ w postaci wyznacznika Slatera?

(dla zainteresowanych wyprowadzenie: np. W. Kołos, J.Sadlej, *Atom i cząsteczka*, PWN 2007, Uz. 6.4, str. 409-418)

Dla atomu helu: $\varphi_1 = \psi_1\alpha$, $\varphi_2 = \psi_1\beta$, gdzie $\psi = \psi(x_1, y_1, z_1) = \psi_1(1)$ (orbital atomowy). Taki sam orbital może opisywać drugi elektron: $\psi_1(x_2, y_2, z_2) = \psi_1(2)$

Równanie różniczkowo-całkowe określające optymalne orbitale

Równanie Focka:

Dla helu: 1 orbital

$$\hat{F}(1)\psi_1(1) = \varepsilon_1\psi_1(1) \quad (2)$$

\hat{F} - operator Focka

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{2}{r_1} + V_{ee}(1) \quad (3)$$

$V_{ee}(1)$ potencjał pochodzący od oddziaływania z drugim elektronem (opisywanym przez taki sam orbital ψ_1)

$$V_{ee}(1) = 2J_1(1) - K_1(1) \quad (4)$$

Ogólna definicja operatorów $\hat{J}_q(1)$ i $\hat{K}_q(1)$:

$$\hat{J}_q(1)\psi_p(1) = \left[\int \psi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_q(2) d\tau \right] \psi_p(1) \quad (5)$$

operator kulombowski

$$\hat{K}_q(1)\psi_p(1) = \left[\int \psi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_p(2) d\tau \right] \psi_q(1) \quad (6)$$

operator wymienny

Ograniczona metoda Hartree-Focka - RHF (**R**estricted **H**artree- **F**ock)

Rozważamy układy z parzystą liczbą elektronów (prostsze równania).

Dla neonu $n=10$. Potrzeba 10 spinorbitali. Można je utworzyć z 5 orbitali: $\varphi_1 = \psi_1 \cdot \alpha$, $\varphi_2 = \psi_1 \cdot \beta$, $\varphi_3 = \psi_2 \cdot \alpha$, $\varphi_4 = \psi_2 \cdot \beta$, $\varphi_5 = \psi_3 \cdot \alpha$, $\varphi_6 = \psi_3 \cdot \beta$, $\varphi_7 = \psi_4 \cdot \alpha$, $\varphi_8 = \psi_4 \cdot \beta$, $\varphi_9 = \psi_5 \cdot \alpha$, $\varphi_{10} = \psi_5 \cdot \beta$,

Dla układu n -elektronowego - $n/2$ orbitali . (W równaniu Focka występują współrzędne jednego elektronu, tu przykładowo 1)

$$\hat{F}(1)\psi_p(1) = \varepsilon_p\psi_p(1) \quad p = 1, 2, 3, 4, 5 \quad (7)$$

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{10}{r_1} + \hat{V}_{ee}(1) \quad (8)$$

$\hat{V}_{ee}(1)$ operator odpowiadający energii potencjalnej elektronu w **statycznym** uśrednionym polu wytworzonym przez pozostałe elektrony (z których każdy opisywany jest przez orbital)

$$\hat{F}(1)\psi_p(1) = \varepsilon_p\psi_p(1) \quad (9)$$

$$\int \psi_p^*(1)\hat{F}(1)\psi_p(1)d\tau_1 = \varepsilon_p \int \psi_p^*(1)\psi_p(1)d\tau_1 \quad (10)$$

$$\varepsilon_p = \int \psi_p^*(1)\left(-\frac{1}{2}\Delta_1\right)\psi_p(1)d\tau_1 - \int \psi_p^*(1)\frac{2}{r_1}\psi_p(1)d\tau_1 + \int \psi_p^*(1)\hat{V}_{ee}\psi_p(1)d\tau_1 \quad (11)$$

ε_p - efektywna energia elektronu opisywanego orbitalem ψ_p

\hat{V}_{ee} zawiera operatory: kulombowskie \hat{J}_q i wymienne \hat{K}_q

Energia orbitalna ε_p - interpretowana jako energia elektronu poruszającego się w polu jądra i uśrednionym polu potencjału pozostałych elektronów

Można interpretować ε_p jako energię elektronu w atomie, ale jest to pojęcie wynikające z przyjęcia przybliżenia jednoelektronowego. Nie istnieje żadna metoda doświadczalna pozwalająca na dokładne wyznaczenie energii określonego elektronu w atomie (lub innym układzie wieloelektronowym).

Energia jonizacji: $\Delta E_{\text{jonizacji}} = E_{\text{jonu}} - E_{\text{atomu}}$

$\Delta E_{\text{jonizacji},p}$ - energia potrzebna do oderwania od atomu elektronu opisywanego przez orbital ψ_p

Twierdzenie Koopmansa

$$\Delta E_{\text{jonizacji},p} \approx -\varepsilon_p$$

Operator kulombowski \rightarrow wkłady postaci:

$$\int \int \psi_p^*(1)\psi_p(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_q^*(2)\psi_q(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (12)$$

odpychanie elektronów opisywanych przez orbitale ψ_p i ψ_q

wkłady pochodzące od operatora \hat{K}_q nie występują w oddziaływaniu ładunków klasycznych

Energia całkowita w metodzie Hartree-Focka E_{HF} :

$$E_{\text{HF}} \neq \sum_p 2\varepsilon_p \quad (13)$$

Energia całkowita NIE JEST RÓWNA sumie energii orbitalnych odpowiadających orbitalom obsadzonym przez elektrony

Suma energii orbitalnych - podwójne liczenie oddziaływania między elektronami

$$E_{\text{HF}} = \sum_p 2\varepsilon_p - E_{ee} \quad (14)$$

gdzie E_{ee} - wkład do energii pochodzący od oddziaływania między elektronami

Jak rozwiązać:

$$\hat{F}(1)\psi_p(1) = \varepsilon_p\psi_p(1)$$

równanie pseudowłasne

Operator Focka \hat{F} zależy od orbitali ψ_p , czyli od szukanych rozwiązań równania!

Metoda iteracyjna rozwiązywania równania Focka

START - przybliżone orbitale ("byle jakie")

1. zbudowanie operatora Focka z orbitali obsadzonych
2. rozwiązanie równania Focka \rightarrow orbitale (lepsze)
3. wybranie orbitali obsadzonych (niskie energie orbitalne)
4. sprawdzenie, czy energia całkowita uległa *istotnemu* obniżeniu:
 - TAK - powrót do punktu 1
 - NIE - KONIEC

Metoda **poła samouzgodnionego SCF** (Self Consistent Field)

$$\hat{F}(1)\psi_p(1) = \varepsilon_p\psi_p(1) \quad (15)$$

Orbitale atomowe:

- część kątowna jak dla atomu wodoru (symetria sferyczna)
- część przestrzenna inna niż dla atomu wodoru

ε_p - energia orbitalna
zależność od n i od l

Metody:

- numeryczne rozwiązanie równania
- obliczanie analitycznych przybliżeń do orbitali

$$\psi_p = \sum_{i=1}^m c_{pi}\chi_i, \quad (16)$$

gdzie χ_i tzw. funkcje bazy, c_{pi} -poszukiwane współczynniki (metoda Hartree-Focka- Roothaana)

Metoda RHF - układy zamkniętopowłokowe

Układy otwartopowłokowe:

- Metoda ROHF (Restricted Open-Shell Hartree-Fock)

np. dla 5 elektronów spinorbitale:

$$\psi_1 \cdot \alpha, \psi_1 \cdot \beta, \psi_2 \cdot \alpha, \psi_2 \cdot \beta, \psi_3 \cdot \alpha,$$

gdzie ψ_i oznacza orbital

- Metoda UHF (Unrestricted Hartree-Fock)

np. dla 5 elektronów spinorbitale:

$$\psi_1 \cdot \alpha, \psi'_1 \cdot \beta, \psi_2 \cdot \alpha, \psi'_2 \cdot \beta, \psi_3 \cdot \alpha,$$

różne orbitale dla różnych spinów

Sens fizyczny (interpretacja statystyczna) - **tylko** kwadrat modułu funkcji falowej opisującej wszystkie elektrony danego atomu.

Opis stanu układu wieloelektronowego za pomocą (nawet najlepszej) funkcji Hartree-Focka \rightarrow energia układu obarczona błędem wynikającym z zastosowania przybliżenia jednoelektronowego

$$\Delta E_{\text{kor}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{dokładna}}$$

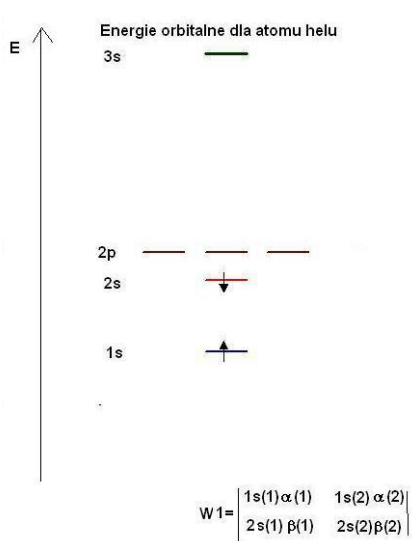
Energia korelacji - błąd popełniany, gdy energia jest obliczana za pomocą najlepszej funkcji Hartree-Focka (E_{HF})

Przybliżenie jednoelektronowe pozwala wyrazić strukturę elektronową atomu za pomocą jego konfiguracji, czyli przyporządkowania elektronów orbitalom (zgodnie z zakazem Pauliego).

Konfiguracja atomu w stanie podstawowym.

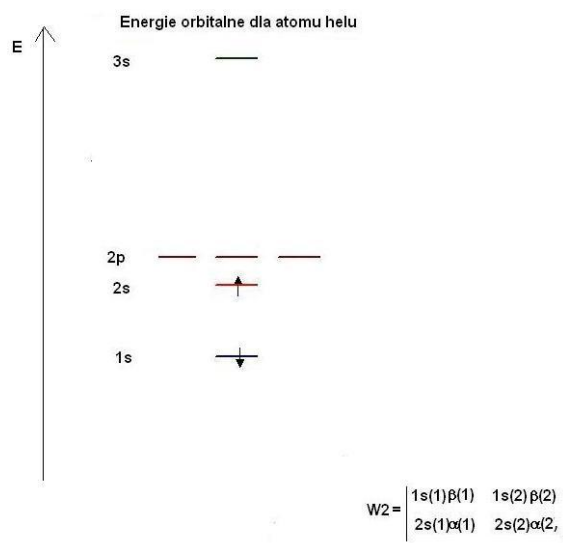
Na przykład, dla atomu He: $1s^2$

Konfiguracja atomu w stanie wzbudzonym. Na przykład, dla atomu He w jednym ze stanów wzbudzonych: $1s^1 2s^1$



atom helu w stanie wzbudzonym

$1s^1 2s^1$



atom helu w stanie wzbudzonym

$1s^1 2s^1$

atom helu w stanie podstawowym $W = \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$

Trzeba rozważać energię (stan) atomu wieloelektronowego jako całości.

Atom He w jednym ze stanów wzbudzonych: $1s^1 2s^1$

Całkowitą funkcję falową można przedstawić jako iloczyn części przestrzennej i części spinowej.

Część funkcji falowej zależna od współrzędnych przestrzennych:

$$\psi_{1s}(1) \cdot \psi_{2s}(2), \psi_{2s}(1) \cdot \psi_{1s}(2)$$

Część spinowa funkcji falowej:

$$\alpha(1) \cdot \alpha(2), \beta(1) \cdot \beta(2), \alpha(1) \cdot \beta(2), \beta(1) \cdot \alpha(2)$$

Całkowita funkcja falowa - antysymetryczna ze względu na zamianę elektronów 1 i 2:

część przestrzenna - symetryczna, to część spinowa - antysymetryczna

część przestrzenna - antysymetryczna, to część spinowa - symetryczna

$${}^1\Psi = \frac{1}{2}[\psi_{1s}(1) \cdot \psi_{2s}(2) + \psi_{2s}(1) \cdot \psi_{1s}(2)][\alpha(1) \cdot \beta(2) - \beta(1) \cdot \alpha(2)] \quad (17)$$

singlet

$$\frac{1}{2}[\psi_{1s}(1) \cdot \psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1) \cdot \psi_{1s}(2)]\alpha(1) \cdot \alpha(2) \quad (18)$$

$$\frac{1}{2}[\psi_{1s}(1) \cdot \psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1) \cdot \psi_{1s}(2)][\alpha(1) \cdot \beta(2) + \beta(1) \cdot \alpha(2)] \quad (19)$$

$$\frac{1}{2}[\psi_{1s}(1) \cdot \psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1) \cdot \psi_{1s}(2)]\beta(1) \cdot \beta(2) \quad (20)$$

${}^3\Psi$ tryplet (3 funkcje falowe)

Oznaczenia: ψ_{1s} jako $1s$, ψ_{2s} jako $2s$

Funkcja falowa dla singletu

$${}^1\Psi = \frac{1}{2}[1s(1) \cdot 2s(2) + 2s(1) \cdot 1s(2)][\alpha(1) \cdot \beta(2) - \beta(1) \cdot \alpha(2)] \quad (21)$$

$${}^1\Psi = \frac{1}{2}[1s(1)\alpha(1)2s(2)\beta(2) + 2s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) \quad (22)$$

$$-1s(1)\beta(1)2s(2)\alpha(2) - 2s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)] \quad (23)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\begin{array}{cc} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{array} \right) - \quad (24)$$

$$\left(\begin{array}{cc} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{array} \right) == \frac{1}{2}(W_1 - W_2) \quad (25)$$

Jedna z funkcji falowych dla trypletu ($M_S=0$, wartość rzutu wypadkowego spinu na wyróżniony kierunek wynosi 0)

$${}^3\Psi = \frac{1}{2}[1s(1) \cdot 2s(2) - 2s(1) \cdot 1s(2)][\alpha(1) \cdot \beta(2) + \beta(1) \cdot \alpha(2)] \quad (26)$$

$${}^1\Psi = \frac{1}{2}[1s(1)\alpha(1)2s(2)\beta(2) - 2s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) \quad (27)$$

$$+1s(1)\beta(1)2s(2)\alpha(2) - 2s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)] \quad (28)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\begin{array}{cc} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{array} \right) + \quad (29)$$

$$\left(\begin{array}{cc} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{array} \right) == \frac{1}{2}(W_1 + W_2) \quad (30)$$

Zatem, te same konfiguracje (wyznaczniki) pojawiają się dla różnych stanów wzbudzonych (tu zarówno dla stanu singletowego jak dla trypletowego atomu helu).

Funkcja falowa w postaci jednego wyznacznika **nie nadaje się** do opisu stanu układu otwartopowłokowego, dla którego występuje pojedyncze obsadzenie więcej niż jednego orbitalu, a spin całkowity jest niższy niż najwyższy możliwy dla danej konfiguracji.

Metoda UHF (Unrestricted Hartree-Fock; jeden wyznacznik - różne orbitale dla różnych spinów) może prowadzić do niefizycznych stanów, które nie mają określonej wartości całkowitego spinu.

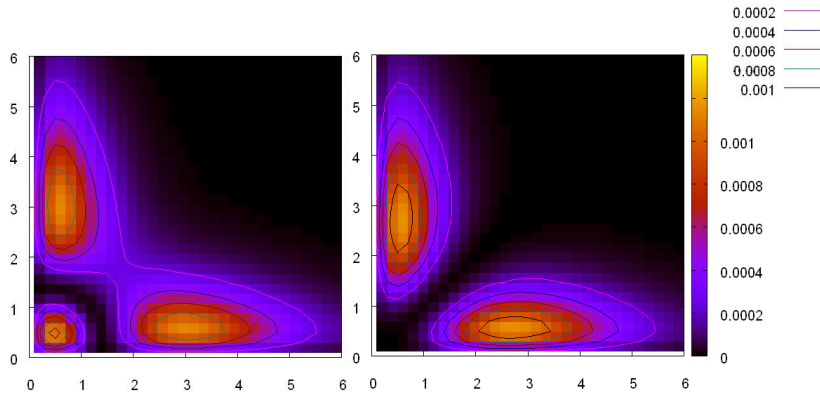
Części przestrzenne funkcji falowej dla stanów wzbudzonych 1S (singlet) i 3S (tryplet)

$$\begin{aligned}\Psi_{sing} &= \\ &= N_s \left(e^{(-2\alpha_s r_1)} [1 - r_2] e^{(-\alpha_s r_2)} + e^{(-2\alpha_s r_2)} \cdot [1 - r_1] e^{(-\alpha_s r_1)} \right) \\ \Psi_{trip} &= \\ &= N_t \left(e^{(-2\alpha_t r_1)} [1 - r_2] e^{(-\alpha_t r_2)} - e^{(-2\alpha_t r_2)} [1 - r_1] e^{(-\alpha_t r_1)} \right)\end{aligned}$$

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w określonej odległości r od jądra

Na rysunkach:

$$\begin{aligned}(r_1 \times r_2 \times \Psi_{sing})^2 \\ (r_1 \times r_2 \times \Psi_{trip})^2\end{aligned}$$



Wkład do energii pochodzący od oddziaływania elektrostatycznego elektronów zależy od ich wypadkowego spinu, bo rozkład gęstości elektronowej zależy od wypadkowego spinu elektronów.