

Jednočásticová aproximace

- Hartreeho rovnice
- Hartree-fockovy rovnice

Předpokládáme, že jsme odseparovali pohyb elektronů a jader v rámci Born-Oppenheimerovy nebo adiabatické aproximace (viz příslušný okruh). Řešíme tedy Schrödingerovu rovnici

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \Psi = E\Psi. \quad (1)$$

Tato mnohaelektronová rovnice respektuje pouze základní interakce, coulombovské interakce elektronů a jader. Nelze řešit přesně, proto vznikla řada přibližných metod a jednou z nich je Hartreeho metoda.

1 Hartreeho rovnice

Pohyb každého elektronu v mnohaelektronovém systému je závislý na pohybu ostatních elektronů, neboli všechny elektrony mezi sebou interagují. Vliv ostatních elektronů na vybraný elektron lze nahradit působením efektivního pole, které tyto elektrony vytvářejí. V rámci Hartreeho metody tedy předpokládáme, že mnohaelektronová vlnová funkce je rovna součinu jednoelektronových funkcí

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (2)$$

Zde je nutné podotknout, že předpoklad (2) nerespektuje antisymetrii elektronové vlnové funkce, což je závažný nedostatek Hartreeho metody. S tímto nedostatkem si poradí Hartree-Fockova metoda. Odvození Hartreeho rovnic využívá variačního principu. Výraz pro celkovou energii

$$E = \int \Psi^* \sum_i H^{core}(\mathbf{r}_i) \Psi d\tau + \frac{1}{2} \int \Psi^* \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \Psi d\tau, \quad (3)$$

kde

$$H^{core}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (4)$$

je jednočásticový operátor zahrnující operátor kinetické energie a coulombovskou interakci s jádry (podle angl. core). Využije se předpokladu normalizace jednoelektronových vlnových funkcí ψ_i

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5)$$

Dále se použije metoda Lagrangeových multiplikátorů pro získání podmínky extrému energie E . Dojdeme k výrazu

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right) \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, \dots, N, \quad (6)$$

což jsou ony Hartreeho rovnice, kde N označuje počet elektronů. Hartreeho rovnice jsou soustavou nelineárních nelokálních integrodiferenciálních rovnic a zpravidla se řeší numericky iterační metodou. První sada vlnových funkcí ψ_i se zvolí a dosadí do Hartreeho rovnic do integrálu na pravé straně. Dostaneme vlnové funkce v první aproximaci a ty opět dosadíme napravo a postup opakujeme do té doby, než se v následujících iteracích nebudou vlnové funkce víc než o požadovanou přesnost, tedy dosáhneme selfkonzistence. Větší legraci si užijeme s Hartree-Fockovými rovnicemi.

2 Hartree-Fockovy rovnice

Vylepšíme (2) tak, že mnohaelektronová vlnová funkce Ψ bude ve tvaru jednoho Slaterova determinantu

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \varepsilon_P P \{ \psi_1(\mathbf{r}_1) \chi_1(\sigma_{z1}) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \chi_N(\sigma_{zN}) \}, \quad (7)$$

kde

$\chi_i(\sigma_{zi})$ označuje spinovou část jednoelektronové funkce

σ_{zi} je odpovídající z-ová komponenta spinu

$$\begin{aligned} \text{pro } \sigma_{zi} = \frac{\hbar}{2} \text{ je } \chi &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \text{pro } \sigma_{zi} = -\frac{\hbar}{2} \text{ je } \chi &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

P označuje permutaci proměnných $(\mathbf{r}_1, \sigma_{z1}), \dots, (\mathbf{r}_N, \sigma_{zN})$

Navíc předpokládáme ortonormalitu ψ_i a χ_i . Výraz (7) dosadíme do výrazu pro celkovou energii (3), trochu upravíme a dostaneme

$$E = \int \sum_P \varepsilon_P P \{ \psi_1^* \chi_1^+ \dots \psi_N^* \chi_N^+ \} H \psi_1 \chi_1 \dots \psi_N \chi_N d\tau. \quad (8)$$

Zde křížek označuje hermitovské sdružení, dále uvažme, že hamiltonián je suma jednočásticových a dvoučásticových operátorů

$$H = \sum_i H^{core}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (9)$$

Pro jednočásticový operátor H^{core} ve vztahu (4) můžeme provést integraci přes všechny proměnné kromě i -té. Díky ortonormalitě vlnových funkcí se v (8) uplatní pouze jednotková permutace a tudíž příspěvek k celkové energii E je

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) H^{core}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = H_{ii}. \quad (10)$$

Analogický je postup pro dvoučásticový operátor. Pro člen $\frac{1}{r_{ij}}$ můžeme provést integraci přes všechny proměnné kromě i -té a j -té. Ortonormalita vlnových funkcí propustí jenom dvě permutace

jednotková permutace $P = 1$ vede na coulombovský integrál J_{ij} ,

permutace lišící se od jednotkové v transpozici i a j , $P = T_{ij}$, která vede na výměnný integrál K_{ij} .

Jejich konkrétní tvar je ve Skálovi na str. 101. Výsledná celková energie je

$$E = \sum_i H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij}), \quad (11)$$

kde člen $\delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz})$ se objeví při násobení spinových funkcí. Všimneme si, že výměnné členy se záporným znaménkem se objevují jen mezi elektrony s paralelními spiny. Minimum funkcionálu celkové energie vzhledem k prostorovým částem jednoelektronových funkcí ψ_i najdeme opět s pomocí Lagrangeových multiplikátorů. Po provedení transformace funkcí ψ_i tak, aby se diagonalizovala matice Lagrangeových multiplikátorů ε_{ij} (ta je hermitovská, takže taková transformace vždy existuje), dostaneme Hartree-Fockovy rovnice

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \Delta_1 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \psi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_{j(\neq i)} \left[\int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \right. \\ \left. - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1) \right] = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad , i = 1, \dots, N. \quad (12) \end{aligned}$$

Veličina ε_i má stejně jako u Hartreeho rovnic význam jednoelektronových energií. Zavedeme Fockův operátor F_i jako označení operátoru na levé straně, tj.

$$F_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (13)$$

Operátor F_i je stejně jako u Hartreeho rovnic nelineární nelokální integrodiferenciální operátor, který navíc závisí na funkcích ψ_j . Navíc je tu ještě výměnný člen se záporným znaménkem, který představuje korelaci pohybu elektronů se stejným spinem, takže započítáváme statickou korelaci (viz okruh Atomové a molekulové orbitály). Hartree-Fockovy rovnice se taktéž řeší iterační metodou. Výraz pro celkovou energii lze vyjádřit jako

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (\varepsilon_i + H_{ii}). \quad (14)$$

Ionizační potenciály IP lze počítat s pomocí Koopmansova teoremu, podle kterého je ionizační potenciál při ionizaci molekuly odejmutím elektronu z i -té hladiny roven záporně vzaté jednoelektronové energii ε_i

$$IP(i) = -\varepsilon_i \quad (15)$$

Vystupuje zde ale předpoklad zamrzlých orbitalů, totiž že vlnové funkce elektronů se při ionizaci nemění.

Hartree-Fockovy rovnice poskytují nejlepší řešení mnohaelektronové Schrödingerovy rovnice (1) za předpokladu, že mnohaelektronová vlnová funkce má tvar jednoho Slaterova determinantu. To však obecně neplatí a je třeba vlnovou funkci vyjádřit jako lineární kombinaci Slaterových determinantů. Celková energie je ve smyslu variační metody samozřejmě vyšší než energie odpovídající přesnému řešení Schrödingerovy rovnice. Odpočítávající rozdíl se nazývá korelační energie.