

Hatreeho a Hatree-Fockovy rovnice

WANTED: DEAD XOR ALIVE

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \Psi = E \Psi \quad (42)$$

Hatreeho metoda je jednou z metod přibližného řešení SR. Dnes už se téměř nepoužívá, její funkce je víceméně pedagogická, neb na ní lze demonstrovat užitečné myšlenky. Hartree navrhl nahradit pole, v kterém se elektron pohybuje, polem jader a efektivním polem, jenž zastupuje všechny ostatní elektrony. Tímto pohybem lze dosáhnout separace pohybu elektronů a pro každý elektron lze zavést jednoelektronovou funkci, která je řešením jednoelektronové SR. V té je místo operátorů $1/r_{ij}$ jednoelektronový potenciál, který závisí na stavu ostatních elektronů. V rámci této metody můžeme tedy předpokládat, že mnohaelektronová vlnová funkce je rovna součinu jednoelektronových funkcí:

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \dots \Psi_N(r_N) \quad (1)$$

Předpokládáme, že jednotlivé funkce nezahnují spin elektronů. Na rozdíl od Hartree-Fockovy metody tento způsob řešení **nerespektuje antisymetrii** elektronové vlnové funkce. Pro odvození rovnic, kterým tyto jednoelektronové funkce vyhovují, použijeme variační princip a vyjdeme z výrazu pro celkovou energii:

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

kde

$$H^{core}(r_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2B)$$

je jednočásticový operátor zahrnující operátor kinetické energie a coulombovskou interakci s jádry. Za předpokladu, že jednočásticové funkce jsou normalizované, obdržíme:

$$E = \sum_i \int \Psi_i^*(r) H^{core}(r) \Psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\Psi_i(r_1)|^2 |\Psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (3)$$

Z nějakého důvodu Skála zaměnil integrační proměnnou τ za r . Asi je to jen chyba. Prvním výraz v rovnici (3) je jenom přehozením sumy a integrálu z (2A). Netuším, kde se vzal druhý člen.

Podmínka pro extrém energie E metodou Lagrangeových multiplikátorů má tvar:

$$\delta \left[E - \sum_i \varepsilon_i \left(\int \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) dr - 1 \right) \right] = 0,$$

(4A)

kde ε jsou Lagrangeovy multiplikátory, které mají rozměr energie.

Zajímalo by mě, co to má být. Normalizační podmínka říká, že ten integrál v (4A) je roven jedné. A já teď mám sčítat nuly? Těžko. To je peklo...

Variace je možné rozepsat do tvaru:

$$\begin{aligned} & \sum_i \int \delta \Psi_i^*(r) H^{core}(r) \Psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{\delta \Psi_i^*(r_1) \Psi_i(r_1) |\Psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\Psi_i(r_1)|^2 \delta \Psi_j^*(r_2) \Psi_j(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 - \sum_i \varepsilon_i \int \delta \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) dr + c.c. = 0 \end{aligned}$$

(4B)

O něco větší smysl to dává, když δ zastupuje derivaci. Lagrangeovy multiplikátory jsou to, co jsme měli ve druhém ročníku v matematice pro fyziky a všichni si to jistě pamatujeme. Je to o tom, že zavedu Lagrangeovy funkce $L=f-\varepsilon g$, kde g je vazebná (okrajová) podmínka. Derivace L postupně podle všech proměnných musí být nulová. Z toho třeba někdy vypadnou hodnoty ε .

Výraz (4B) lze upravit na následující tvar:

$$\sum_i \int dr_1 \delta \Psi_i^*(r_1) \left[H^{core}(r_1) \Psi_i(r_1) + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} dr_2 \Psi_i(r_1) - \varepsilon_i \Psi_i(r_1) \right] + c.c. = 0$$

(4C)

Vzhledem k libovolnosti variace δ musí být nulová hranatá závorka.

Už si vzpomínám na Podolského vyprávění o variacích!

A musí tedy platit **Hartreeho rovnice**:

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} dr_2 \right) \Psi_i(r_1) = \varepsilon_i \Psi_i(r_1), I = 1, \dots, N$$

(42*)

První dva členy jsou rozepsaný jaderný hamiltonián (2B), N označuje počet elektronů. Hartreeho rovnice se obvykle řeší numerickým iterováním. Lagrangeovy multiplikátory mají význam jednoelektronových energií.

Protože však není respektována antisymetrie vlnové funkce, nejsou respektovány ani výměnné efekty.

Hartree-Fockovy rovnice

Na rozdíl od Hartreeho metody zde předpokládáme mnohaelektronovou vlnovou funkci ve tvaru jednoho Slaterova determinantu, což je nejjednodušší způsob, jak respektovat antisymetrii vlnové funkce.

$$\Psi(r_{1,\dots,N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \varepsilon_P P[\Psi_1(r_1)\chi_1(\sigma_{z1})\dots\Psi_N(r_N)\chi_N(\sigma_{zN})]$$
(5)

χ zde označuje spinovou část jednoelektronové funkce ((1,0) pro spin $\frac{1}{2}$ a (0,1) pro spin $-\frac{1}{2}$), σ je odpovídající z-ová komponenta spinu. P označuje permutaci proměnných a sčítá se přes všechny permutace, máme tedy $N!$ sčítanců. Celková energie je rovna:

$$E = \int \Psi^+ H \Psi d\tau = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int \Psi^+ H \sum_Q \varepsilon_Q Q[\Psi_1\chi_1\dots\Psi_N\chi_N] d\tau,$$
(6)

kde křížek označuje hermitovské sdružení. Po vytknutí Q a použití $Q^{-1}H=H$, $Q^{-1}\Psi^+=\varepsilon_{Q^{-1}}\Psi^+$ a $\varepsilon_{Q^{-1}}=\varepsilon_Q$ a úvaze, že hodnota integrálu se při permutaci proměnných nemění, obdržíme (podrobné mezikroky jsou na str. 100 ve Skálových skriptech):

$$E = \sqrt{N!} \int \Psi^+ H \Psi_1\chi_1\dots\Psi_N\chi_N d\tau$$
(7)

Dosadíme za Ψ^+ a uvážíme, že hamiltonián je suma jednočásticových a dvoučásticových operátorů:

$$H = \sum_i H^{core}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}},$$
(8)

kde H^{core} je (2B). Provedeme integraci přes všechny proměnné kromě i -té. Díky ortogonalitě vlnových funkcí se uplatní jenom jednotková permutace $P=1$. Pro dvoučásticový operátor postupujeme analogicky. Díky ortogonalitě vlnových funkcí mohou dát nenulový příspěvek pouze dvě permutace – jednotková, která vede na coulombovský integrál J , a permutace lišící se od jednotkové pouze transpozicí v i a j , která vede na výměnný integrál. Výsledná energie je rovna:

$$E = \sum_i H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij})$$
(9)

Podobně jako u Hartreeho rovnic zde použijeme variační princip. I stejné úvahy o libovolnosti variace. Podmínka extrému bude mít tedy tvar:

$$-\frac{1}{2}\Delta_1\Psi_i(r_1)-\sum_A\frac{Z_A}{r_{1A}}\Psi_i(r_1)+\sum_{j\neq i}\int\left[\frac{|\Psi_j(r_2)|^2}{r_{12}}dr_2\Psi_i(r_1)-\delta(\sigma_{iz},\sigma_{jz})\int\frac{\Psi_j^*(r_2)\Psi_i(r_2)}{r_{12}}dr_2\Psi_j(r_1)\right]=\sum_j\varepsilon_{ij}\delta(\sigma_{iz},\sigma_{jz})\Psi_j(r_1),i=1..N$$

(10)

Tyto rovnice však nemají obvyklý tvar vzhledem k jejich pravé straně. Navíc jejich řešení není jednoznačné. Zvolíme unitární transformaci báze tak, aby matice ε přešla na diagonální tvar. Tímto už budou vlnové funkce určeny jednoznačně. Protože matice ε je hermitovská, lze takovou transformaci vždy. Dále potom předpokládáme podmínku extrému ve tvaru Hartree-Fockových rovnic:

$$-\frac{1}{2}\Delta_1\Psi_i(r_1)-\sum_A\frac{Z_A}{r_{1A}}\Psi_i(r_1)+\sum_{j\neq i}\int\left[\frac{|\Psi_j(r_2)|^2}{r_{12}}dr_2\Psi_i(r_1)-\delta(\sigma_{iz},\sigma_{jz})\int\frac{\Psi_j^*(r_2)\Psi_i(r_2)}{r_{12}}dr_2\Psi_j(r_1)\right]=\varepsilon_{ij}\Psi_i(r_1),i=1..N$$

(11)

Operátor na pravé straně můžeme označit F – Fockův operátor. Jediný rozdíl oproti (10) je ten, že zmizela suma na pravé straně.

Porovnání s Hartreeho rovnicemi

- stejně jako u H rovnic je operátor F nelineární nelokální integrodiferenciální operátor, který závisí na vlnových funkcích
- zde je navíc výměnný člen se záporným znaménkem, který vyjadřuje korelaci pohybu elektronů se stejným spinem > započtení **statické korelace**
- stejně jako H rovnice, i HF rovnice se řeší iterativně

Celkovou energii lze vyjádřit takto:

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

(12)