

HARTREE-FOCKOVA METODA

Višeelektronski sustavi u Born-Oppenheimerovu približenju analitički su nerješivi, što znači da pripadajuću valnu funkciju ne možemo egzaktno prikazati pomoću valnih valnih funkcija koje pripadaju pojedinačnom elektronu. Uzrok te nemogućnosti je u međudjelovanju dvaju elektrona, njihovu međusobnu elektrostatikom odbijanju, koje ne možemo rastaviti na dijelove koji bi bili ovisni samo o stupnjevima slobode jednog elektrona. Odbijanje jednog elektrona u sustavu od sviju ostalih ovisi o isto tako "brzim" stupnjevima slobode kao što su "brzi" stupnjevi slobode samog promatranog elektrona. Zato možemo zamisliti da ostali elektroni stvaraju nekakvo srednje polje, usrednjenu potencijalnu energiju, uz potencijalnu energiju jezgara, u kojoj se giba jedan elektron. Naravno, što vrijedi za jedan elektron, to vrijedi i za svaki drugi elektron u sustavu. Postavlja se pitanje kako izračunati taj "srednji potencijal", "srednje polje"? Jedna je stvar očita: u takvoj slici svakom elektronu možemo pridružiti određenu jednočestičnu valnu funkciju, pa će "srednje polje" sigurno ovisiti o tim i takvim valnim funkcijama. I tako smo došli do problema koji je očito nelinearan—da bismo izračunali jednočestičnu valnu funkciju, potrebno nam je srednje polje, a da bismo izračunali srednje polje potrebne su nam valne funkcije.

Matematički algoritam za ovaj problem je u biti vrlo jednostavan:

- 1.) Uzmi neke jednočestične valne funkcije
- 2.) Izračunaj srednje polje
- 3.) Izračunaj jednočestične valne funkcije
- 4.) Vрати se na korak 2.). Ako se to srednje polje jako razlikuje od već prije izračunatog srednjeg polja, nastavi postupak. Ako se ne razlikuje bitno od već prije izračunatog srednjeg polja, prekini postupak.

Opisani se algoritam zove **samousuglašeno polje**. Preostaje nam još odrediti kako se to polje izračuna iz jednočestičnih valnih funkcija. To ćemo učiniti tako da odredimo jednočestične valne funkcije iz uvjeta da energija sustava bude najmanja moguća. Hamiltonijan sustava je:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$H_i = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{j=1}^{N_j} \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}$$

Svi jednočestični hamiltonijani $H_i, i=1,2,\dots,N$ međusobno komutiraju. Kad ne bi bilo međusobnog odbijanja elektrona, koje čini dvočestični hamiltonijan, valna funkcija sustava mogla bi se prikazati kao umnožak jednočestičnih valnih funkcija. No, možemo se zapitati kakve bi te jednočestične valne funkcije morale biti da bi spomenuti umnožak, premda **ne može prikazati egzaktnu valnu funkciju**, dao najnižu energiju. Budući da moramo uzeti u obzir Paulijevo načelo, moramo umnožak jednočestičnih valnih funkcija antisimetrizirati, pa ćemo za valnu funkciju sustava staviti sljedeći oblik

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1 \neq i_2, \dots, \neq i_N=1}^N \epsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \psi_{i_1}(\vec{x}_1) \psi_{i_2}(\vec{x}_2) \dots \psi_{i_N}(\vec{x}_N)$$

Ovdje simbol $\epsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N}$ ima vrijednost +1 ako je permutacija indeksa parna, odnosno -1 ako je neparna.

Prethodni se zapis valne funkcije zove **Slaterova determinanta**, a jednočestične valne funkcije zovu se **orbitale**. Te orbitale su međusobno okomite zato što su, po očekivanju, rješenja iste jednačbe, istog problema vlastitih vrijednosti. Iz istoga razloga smatramo da su normirane na 1.

Idemo sada vidjeti čemu je jednak funkcional energije. Za operator kinetičke energije dobijemo:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | T_e | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{(N-1)!}{N!} \int \psi_j^*(\vec{x}_i) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \right) \psi_j(\vec{x}_i) d^4 \vec{x}_i = \\ &= \sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(\vec{x}) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \right) \psi_j(\vec{x}) d^4 \vec{x} \end{aligned}$$

Na sličan način za operator privlačne potencijalne energije između elektrona i jezgara dobijemo:

$$\langle \Psi | V_{ej} | \Psi \rangle = \sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(\vec{x}) V_{ej}(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}) d^4 \vec{x} \quad , \quad V_{ej}(\vec{x}) = \sum_{j=1}^{N_j} -\frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|}$$

Što se tiče odbojne potencijalne energije između elektrona, taj operator je očito dvočestičan; naime on obvezno uključuje stupnjeve slobode dvaju elektrona. Zato je taj dio funkcionala energije bitno drugačiji od prethodna dva, u smislu da će nam ostati integracija po stupnjevima slobode dvaju elektrona, a ne samo jednog.

Dobivamo sljedeći izraz:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{\substack{i_1, i_2, \dots, i_N \\ i'_1, i'_2, \dots, i'_N}}^N \epsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \epsilon_{i'_1, i'_2, \dots, i'_N} \int \psi_{i_1}^*(\vec{x}_1) \psi_{i_2}^*(\vec{x}_2) \dots \\
 &\psi_{i_N}^*(\vec{x}_N) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_{i'_1}(\vec{x}_1) \psi_{i'_2}(\vec{x}_2) \dots \psi_{i'_N}(\vec{x}_N) d^4 \vec{x}_1 \dots d^4 \vec{x}_N = \\
 &= \frac{1}{N!} \frac{N(N-1)}{2} (N-2)! \times \\
 &\times \sum_{\substack{k, l=1 \\ k \neq l}}^N \left(\int \psi_k^*(\vec{x}_i) \psi_l^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_k(\vec{x}_i) \psi_l(\vec{x}_j) d^4 \vec{x}_i d^4 \vec{x}_j - \right. \\
 &\quad \left. - \int \psi_k^*(\vec{x}_i) \psi_l^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_l(\vec{x}_i) \psi_k(\vec{x}_j) d^4 \vec{x}_i d^4 \vec{x}_j \right) = \\
 &= \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \left(\int \psi_k^*(\vec{x}_1) \psi_l^*(\vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_k(\vec{x}_1) \psi_l(\vec{x}_2) d^4 \vec{x}_1 d^4 \vec{x}_2 - \right. \\
 &\quad \left. - \int \psi_k^*(\vec{x}_1) \psi_l^*(\vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_l(\vec{x}_1) \psi_k(\vec{x}_2) d^4 \vec{x}_1 d^4 \vec{x}_2 \right)
 \end{aligned}$$

Prvi član u zagradi očito ima smisao kulonskog potencijala između dvaju elektrona, pri čemu je naboj svakog elektrona "razmazan" po cijelom prostoru s određenom gustoćom naboja ovisnoj o orbitali elektrona. Taj dio smo mogli očekivati iz klasičnog poimanja međudjelovanja kontinuirane razdiobe naboja. Drugi dio, međutim, ne možemo prisposodobiti k ničemu što postoji u klasičnoj fizici—taj dio opisuje izmjenu dvaju elektrona, pri čemu se mijenja predznak umnoška valnih funkcija. On je posljedicom Paulijeva načela.

Prethodne izraze za funkcional energije (kojega smo naveli u tri dijela) možemo još pojednostavniti uzmemo li u obzir da jedna orbitala može sadržavati dva spinska stanja. To zapravo znači da **prostornih orbitala** ne moramo imati koliko imamo i elektrona, nego upola manje. Ako je broj N neparan, onda uzimamo $(N+1)/2$ prostornih orbitala. Naprimjer, za atom litija i berilija dovoljne su nam dvije prostorne orbitale, isto kao i za molekulu LiH , ili helijev dimer (kad bi takvo što moglo postojati pod uobičajenim uvjetima).

Dakle, u prethodnim izrazima obaviti ćemo sumiranje ("integraciju") po spinskim stupnjevima slobode, i staviti ćemo da je broj prostornih orbitala jednak $N/2$. Tako za kulonsko odbijanje (tj. za funkcional koji to opisuje) dobivamo konačni izraz

$$\begin{aligned} & \langle \Psi | V_{ee, kulonski} | \Psi \rangle = \\ & = \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{k>j}^{\frac{N}{2}} 2 \times 2 \times \int \phi_j^*(\vec{r}_1) \phi_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_j(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \end{aligned}$$

Ovdje množitelj 2 ispred integrala dolazi od zbroja spinskih stanja jednog elektrona. Slično tomu, za funkcional koji opisuje izmjenu elektrona dobivamo izraz

$$\begin{aligned} & \langle \Psi | V_{ee, izmjena} | \Psi \rangle = \\ & = 2 \times \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{k>j}^{\frac{N}{2}} \int \phi_j^*(\vec{r}_1) \phi_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_j(\vec{r}_2) \phi_k(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \end{aligned}$$

U funkcionalu izmjene nema množitelja 2×2 , kao što ga ima u kulonskom funkcionalu. To je zato što dva elektrona, u različitim prostornim orbitalama, mogu biti izmjenjeni samo ako su im spinska stanja ista. Naravno da takvo ograničenje ne postoji za kulonsko međudjelovanje—ta je sila odbojna bez obzira na to kakvi su spinovi elektrona.

Još jednostavnije su izrazi za funkcional kinetičke i potencijalne energije elektrona—dovoljno je samo orbitale elektrona zamijeniti njihovim prostornim orbitalama, pomnožiti s 2 zbog sumiranja po spinovima i sumu "skratiti" na $N/2$. Konačno dobivamo funkcional energije u obliku:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = & \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} 2 \times \int \left(-\frac{1}{2} \phi^*(\vec{r}_i) \vec{\nabla}_i^2 \phi(\vec{r}_i) + V(\vec{r}_i) |\phi(\vec{r}_i)|^2 + \right. \\ & + 2 \times \sum_{j>i}^{\frac{N}{2}} \int |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} |\phi_j(\vec{r}_1)|^2 d^3 \vec{r}_2 - \\ & \left. - \sum_{j>i} \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_2 \right) d^3 \vec{r}_1 \end{aligned}$$

Iz ovoga funkcionala energije možemo odmah izvesti jednočestičnu Schrödingerovu jednadžbu za prostorne orbitale. Pri tome moramo uzeti u obzir da su kulonsko međudjelovanje i izmjena predočeni integralnim operatorima, koji ovise o samim orbitalama.

Uvedemo li standardne oznake za te operatore:

$$J_j(1) f(\vec{r}_1) = f(\vec{r}_1) \int |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 \vec{r}_2$$

$$K_j(1) f(1) = \phi_j(\vec{r}_1) \int \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} f(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2$$

Schrodingerova jednačba za jednočestične prostorne orbitale ima oblik:

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 + V(\vec{r}_1) + \sum_{j=1}^N (2J_j(1) - K_j(1)) \right] \phi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_1)$$

Ove jednačbe čine Hartree-Fockovu metodu samousuglašenog polja. To je sustav nelinearnih integrodiferencijalnih jednačbi, koji se može rješavati samo numerički.

Ovdje su energije ϵ_i orbitalne energije. Fizički je smisao tih energija, kao i pripadajućih orbitala, samo približan, što znači da te energije nisu mjerljive samo po sebi. Međutim, njih zbroj, koji predstavlja ukupnu energiju sustava, je mjerljiva veličina.

