

---

# Metoda Hartree–Focka

---

## 1. Elektronowe równanie Schrödingera

Jednym z głównych zagadnień chemii kwantowej jest rozwiązywanie stacjonarnego elektronowego równania Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

gdzie:  $\hat{H}$  – hamiltonian elektronowy układający się z  $N$ -jąder atomowych i  $n$ -elektronów;  $\Psi$  – funkcja falowa opisująca układ  $n$ -elektronów;  $E$  – energia elektronowego stanu stacjonarnego.

Równanie to rozwiązuje się dla ustalonego położenia jąder atomowych. Postać hamiltonianu elektronowego wyraża się następującym wzorem:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \hat{V} \quad (2)$$

$$\hat{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} \right) \quad (3)$$

gdzie: indeksy  $i$  oraz  $j$  reprezentują elektrony, a  $\alpha$  i  $\beta$  reprezentują jądra;  $r_i$  oraz  $R_\alpha$  są odpowiednio wektorami położenia  $i$ -elektronu oraz  $\alpha$ -jądra;  $Z_\alpha$  – ładunek  $\alpha$ -jądra;  $\hat{V}$  – operator energii potencjalnej dla układu jąder i elektronów.

Rozwiązaniem równania (1) dla hamiltonianu (2) jest funkcja:

$$\Psi(q_1, \dots, q_n) \quad (4)$$

gdzie  $q_i = (r_i, \sigma_i)$  to współrzędna spinowo-położeniowa  $i$ -elektronu.

## 2. Wyznacznik Slatera

Rozwiązanie to znacznie by się uprościło gdyby można było założyć, że funkcja ta jest iloczynem spinorbitali (jednoelektronowych funkcji):

$$\Psi(q_1, \dots, q_n) = \Phi_1(q_1)\Phi_2(q_2)\cdots\Phi_n(q_n) \quad (5)$$

Jednak funkcja o takiej postaci nie spełnia postulatu o antysymetrii funkcji falowej dla fermionów tzn. nie jest antysymetryczna przy zamianie współrzędnych elektronów. Aby rozwiązać ten problem buduje się funkcje  $\Psi$  w postaci wyznacznika Slatera:

$$\Psi(q_1, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(q_1) & \dots & \Phi_1(q_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \Phi_n(q_1) & \dots & \Phi_n(q_n) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Przyjęcie takiej postaci funkcji  $\Psi$  zapewnia już antysymetrię, ale tak samo jak postać (5) nie uwzględniającego korelacje elektronowej.

Metoda Hartree-Focka (HF) pozwala znaleźć najlepszą postać spinorbitali użytych do budowy wyznacznika Slatera. Postaci tych spinorbitali będziemy szukać metodą wariacyjną nakładając wiąz ortonormalności spinorbitali, dzięki czemu funkcja  $\Psi$  o postaci (6) będzie automatycznie unormowana, a wartość średnia  $\varepsilon$  hamiltonianu  $\hat{H}$  przyjmie prostą postać:

$$\varepsilon(\Psi) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) \quad (7)$$

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_1|} \quad (8)$$

$$\langle i | \hat{h} | j \rangle = \sum_{\sigma_1=-1/2}^{1/2} \int d^3r_1 \bar{\Phi}_i(r_1, \sigma_1) \hat{h} \Phi_j(r_1, \sigma_1) \quad (9)$$

$$\langle ij | kl \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\sigma_1, \sigma_2=-1/2}^{1/2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\bar{\Phi}_i(r_1, \sigma_1) \bar{\Phi}_j(r_2, \sigma_2) \Phi_k(r_1, \sigma_1) \Phi_l(r_2, \sigma_2)}{|r_1 - r_2|} \quad (10)$$

Taka postać wyrażenia na  $\varepsilon$  znacznie ułatwia wykonanie rachunków, redukując całki wieloelektronowe do całek jedno- i dwuelektronowych. Założenie o ortonormalności spinorbitali jest właściwym podejściem ponieważ z własności wyznacznika wynika, że nie ma znaczenia, czy użyjemy ortogonalnych spinorbitali, czy ich kombinacji liniowych.

### 3. Metoda wariacyjna

Spinorbitali szukamy metodą nieoznaczonych mnożników Lagrange'a wyznaczając najmniejszą wartość funkcjonału (8) w przestrzeni funkcji spełniających warunek ortonormalności. Parametrami wariacyjnymi są tutaj spinorbitale. Sprowadza się to do rozwiązania następującego równania:

$$d \left( \varepsilon - \sum_{i,j=1}^n \mathbb{L}_j^i \langle i | j \rangle \right) = 0 \quad (11)$$

$$\langle i | j \rangle = \sum_{\sigma_1=-1/2}^{1/2} \int d^3r_1 \bar{\Phi}_i(r_1, \sigma_1) \Phi_j(r_1, \sigma_1) \quad (12)$$

gdzie:  $d$  – różniczka;  $\mathbb{L}_j^i$  – mnożnik Lagrange'a.

#### 4. Układ równań Hartree-Focka

Rozwiązanie równania (11) prowadzi do następującego układu  $n$ -równań pozwalającego wyznaczyć spinorbitale:

$$\begin{aligned} \hat{h}\Phi_i(r_1, \sigma_1) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^n \left[ \sum_{\sigma_2=-1/2}^{1/2} \int d^3r_2 \frac{\bar{\Phi}_j(r_2, \sigma_2)\Phi_j(r_2, \sigma_2)}{|r_1 - r_2|} \right] \Phi_i(r_1, \sigma_1) + \\ - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^n \left[ \sum_{\sigma_2=-1/2}^{1/2} \int d^3r_2 \frac{\bar{\Phi}_j(r_2, \sigma_2)\Phi_i(r_2, \sigma_2)}{|r_1 - r_2|} \right] \Phi_j(r_1, \sigma_1) = \\ = \sum_{j=1}^n \mathbb{L}_j^i \Phi_j(r_1, \sigma_1), \quad i \in \{1, \dots, n\} \end{aligned} \quad (13)$$

Aby uprościć powyższe wyrażenie wprowadzimy dwa rodzaje operatorów. Operatory coulombowskie – orbitalny  $\hat{J}_k$  i całkowy  $\hat{J}$ :

$$\hat{J}_k \chi(r_1, \sigma_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{\sigma_2=-1/2}^{1/2} \int d^3r_2 \frac{\bar{\Phi}_j(r_2, \sigma_2)\Phi_j(r_2, \sigma_2)}{|r_1 - r_2|} \right] \chi(r_1, \sigma_1) \quad (14)$$

$$\hat{J} \chi(r_1, \sigma_1) = \sum_{j=0}^n \hat{J}_j \chi(r_1, \sigma_1) \quad (15)$$

oraz operatory wymienne — orbitalny  $\hat{K}_k$  i całkowy  $\hat{K}$ :

$$\hat{K}_k \chi(r_1, \sigma_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{\sigma_2=-1/2}^{1/2} \int d^3r_2 \frac{\bar{\Phi}_j(r_2, \sigma_2)\chi(r_2, \sigma_2)}{|r_1 - r_2|} \right] \Phi_j(r_1, \sigma_1) \quad (16)$$

$$\hat{K} \chi(r_1, \sigma_1) = \sum_{j=0}^n \hat{K}_j \chi(r_1, \sigma_1) \quad (17)$$

Wówczas wyrażenie (13) możemy przedstawić w takiej prostej formie:

$$(\hat{h} + \hat{J} - \hat{K})\Phi_i(r_1, \sigma_1) = \sum_{j=1}^n \mathbb{L}_j^i \Phi_j(r_1, \sigma_1), \quad i \in \{1, \dots, n\} \quad (18)$$

a cały układ  $n$ -równań w postaci macierzowej wygląda tak:

$$(\hat{h} + \hat{J} - \hat{K})[\Phi] = [\mathbb{L}_j^i][\Phi] \quad (19)$$

gdzie:  $[\Phi] = [\Phi_1, \dots, \Phi_n]^\top$ ;  $[\mathbb{L}_j^i]$  – macierz mnożników Lagrange’a o elementach  $\mathbb{L}_j^i$ .

Należy zwrócić uwagę, że operatory (14) ÷ (17) zależą od zestawu spinorbitali użytych do ich zdefiniowania. Okazuje się jednak, że zarówno operatory (14) ÷ (17) jak i funkcja  $\Psi$  o postaci (6) (z dokładnością do czynnika fazowego  $e^{i\gamma}$ ) są niezmiennicze, ze względu na transformacje unitarne spinorbitali. Można, więc tak dobrać macierz unitarną  $[\mathbb{U}_j^i]$ , aby macierz  $[\mathbb{U}_j^i]^\dagger [\mathbb{L}_j^i] [\mathbb{U}_j^i]$  była diagonalna. Dokonajmy, więc transformacji  $[\Phi] = [\mathbb{U}_j^i][\Phi']$  i pomnóżmy lewą stronę równania (19) przez  $[\mathbb{U}_j^i]^\dagger$ :

$$[\mathbb{U}_j^i]^\dagger (\hat{h} + \hat{J} - \hat{K}) [\mathbb{U}_j^i] [\Phi'] = [\mathbb{U}_j^i]^\dagger [\mathbb{L}_j^i] [\mathbb{U}_j^i] [\Phi'] \quad (20)$$

$$(\hat{h} + \hat{J} - \hat{K})[\Phi'] = [(\epsilon_1, \dots, \epsilon)] [\Phi'] \quad (21)$$

gdzie:  $[\langle \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n \rangle]$  – macierz diagonalna o elementach na diagonalu  $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$ .

Dostaliśmy w ten sposób układ równań (21) pseudowłasnych na spinorbitale.

Warto tu napisać, że metoda HF jest metodą średniopolową — każdy spinorbital jest liczony w polu średnim pochodzącym od pozostałych spinorbitali, a funkcja  $\Psi$  w postaci wyznacznika Slatera (6) nie uwzględnia korelacji elektronowej.

## 5. Metoda Hartree-Focka-Roothaana

Dysponujemy więc równaniem (21), które pozwalają nam znaleźć optymalne spinorbitale. Niestety rozwiązanie ich wymaga ogromnych mocy obliczeniowych, dlatego stosuje się następne przybliżenie, które pozwala sprowadzić problem nieliniowy (21) do liniowego — zakłada się w nim, że spinorbital jest kombinacją liniową funkcji pewnej bazy:

$$\Phi_k(q_l) = \sum_{j=1}^m C_j^k \chi_j(q_l) \quad (22)$$

gdzie:  $\{\chi_j\}_{j \in 1, \dots, m}$  – baza funkcyjna, przyjmujemy że  $m \geq n$ .

Jeśli podstawimy spinorbitale o postaci (22) do równania (21) to dostaniemy układ równań algebraicznych na współczynniki  $C_j^k$ :

$$[\mathbb{F}_j^i] C^k = \varepsilon_k [\mathbb{S}_j^i] C^k, \quad k \in \{1, \dots, n\} \quad (23)$$

gdzie:  $C^k = [C_1^k, \dots, C_m^k]^\top$ ;  $[\mathbb{F}_j^i]$  – macierz Focka o elementach  $\mathbb{F}_j^i \equiv \langle \chi_i | \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} | \chi_j \rangle$ ;  $[\mathbb{S}_j^i]$  – macierz całek nakrywania o elementach  $\mathbb{S}_j^i \equiv \langle \chi_i | \chi_j \rangle$ .

W ten sposób otrzymuje się metodę Hartree-Focka-Roothaana (HFR). Stosując dostatecznie duże i odpowiednio przygotowane bazy funkcyjne możemy tą metodą zbliżyć się dowolnie blisko dokładności metody HF.