

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Configuration Interaction (CI)
Coupled Clusters (CC)
Perturbation Theory (PT, MP)

Electron
correlation

Born-Oppenheimer approximation
Model of independent electrons
Product wave function
(Slater determinant)
MO LCAO

Hartre-Fock method (HF)

Additional approximation

Semiempirical methods
(NDO, AM1, PM3)

Non-interacting electrons

Extended Hückel Theory
Hückel MO

Hartree-Fockova metoda

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(1) + \sum_i \sum_{j>i} \hat{v}_{ij}(1,2)$$

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\delta E[\Psi] = 0$$

Genialita metody spočívá v „technickém řešení“ -

- postupně se řeší problém pro jednotlivé elektrony
- jednotlivé elektrony se pohybují v zprůměrovaném potenciálu ostatních elektronů

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$$

Jednoelektronový integrál $h_{ii} = \langle \varphi_i(1) | \hat{h}_1 | \varphi_i(1) \rangle$

Coulombický integrál $J_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}_{ij}(1,2) | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle$

Výměnný integrál $K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}_{ij}(1,2) | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle$

$\delta E[\Psi]=0 \Rightarrow$ systém Fockových rovnic

$$\hat{F} \varphi_i' = \varepsilon_i \varphi_i'$$

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^n \langle \varphi_j(2) | \hat{v}'(1,2) | \varphi_j(2) \rangle$$

Řešení Fockových rovnic probíhá iteračně - metoda označována jako “SCF”

Hartree-Fockova metoda – atom He

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{v}_{12} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Hamiltonián atomu He

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det(\varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}$$

Vlnová funkce ve tvaru Slaterova determinantu

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Celková energie systému

Energii systému vyjádříme po dosazení do Schrödingerovi rovnice:

$$\frac{1}{2} \langle \underbrace{\varphi_1(1)\varphi_2(2)}_{\mathbf{A}} - \underbrace{\varphi_2(1)\varphi_1(2)}_{\mathbf{B}} | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{v}_{12} | \underbrace{\varphi_1(1)\varphi_2(2)}_{\mathbf{A}} - \underbrace{\varphi_2(1)\varphi_1(2)}_{\mathbf{B}} \rangle$$

Integrál sestává z celkem 12 částí. Řešíme samostatně

Jednoelektronové integrály:

$$\langle A | \hat{h}_1 | A \rangle = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{h}_1 | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle = \langle \varphi_1(1) | \hat{h}_1 | \varphi_1(1) \rangle \langle \varphi_2(2) | \varphi_2(2) \rangle$$

Závisí pouze na
souřadnicích el. 1

h_{ii} jednoelektronový
integrál = 1

$$\langle A | \hat{h}_1 | B \rangle = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{h}_1 | \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle = \langle \varphi_1(1) | \hat{h}_1 | \varphi_2(1) \rangle \langle \varphi_2(2) | \varphi_1(2) \rangle$$

Závisí pouze na
souřadnicích el. 1

= 0

$$\langle B | \hat{h}_1 | B \rangle = h_{22}$$

$$\langle A | \hat{h}_2 | A \rangle = h_{22}$$

$$\langle B | \hat{h}_2 | B \rangle = h_{11}$$

$$\langle B | \hat{h}_1 | A \rangle = 0$$

$$\langle A | \hat{h}_2 | B \rangle = 0$$

$$\langle B | \hat{h}_2 | A \rangle = 0$$

Dvouelektronové integrály:

el. hustota
el. 1

el. hustota
el. 2

$$\langle A | \hat{v}_{12} | A \rangle = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{v}_{12} | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle = \iint \varphi_1^*(1)\varphi_1(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_2^*(2)\varphi_2(2) d\tau_1 d\tau_2 = J_{12}$$

**Kulombický
integrál**

$$\langle B | \hat{v}_{12} | B \rangle = J_{21} = J_{12}$$

$$\langle A | \hat{v}_{12} | B \rangle = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{v}_{12} | \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle = K_{12}$$

**Výměnný
integrál**

$$\langle A | \hat{v}_{12} | B \rangle = K_{21} = K_{12}$$

Hartree-Fockova metoda – atom He

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{v}_{12} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2e'^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e'^2}{r_2} \right) + \frac{e'^2}{r_{12}}$$

Hamiltonián atomu He

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det(\varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}$$

Vlnová funkce ve tvaru Slaterova determinantu

Celková energie systému

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} (2h_{11} + 2h_{22} + 2J_{12} - 2K_{12}) = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$$

Energie atomu He je součtem 4 integrálu, jejichž výpočet není komplikovaný. Problém zůstává, jak určit optimální jednoelektronové funkce – orbitaly.

Hartree-Fockova metoda

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Energie n-elektronové molekuly}$$

$$= \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(1) | \hat{h}(1) | \varphi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}(1,2) | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}(1,2) | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle \right]$$



Zavedeme nový operátor:

$$\hat{v}'_{12} = \hat{v}_{12} (1 - \hat{P}_{12})$$

=> Dovoluje nám přpsat rovnici jednodušším způsobem

Operátor záměny souřadnic el. 1 a 2

$$\hat{P}_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle = | \varphi_i(2)\varphi_j(1) \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(1) | \hat{h}(1) | \varphi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}'(1,2) | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle \right]$$

Aplikace variačního principu:

$$\delta\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^n \left[\langle\delta\varphi_i(1)|\hat{h}(1)|\varphi_i(1)\rangle + \langle\varphi_i(1)|\hat{h}(1)|\delta\varphi_i(1)\rangle \right] + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\langle\delta\varphi_i(1)\varphi_j(2)|\hat{v}'(1,2)|\varphi_i(1)\varphi_j(2)\rangle + \langle\varphi_i(1)\delta\varphi_j(2)|\hat{v}'(1,2)|\varphi_i(1)\varphi_j(2)\rangle + \right. \\ \left. \langle\varphi_i(1)\varphi_j(2)|\hat{v}'(1,2)|\delta\varphi_i(1)\varphi_j(2)\rangle + \langle\varphi_i(1)\varphi_j(2)|\hat{v}'(1,2)|\varphi_i(1)\delta\varphi_j(2)\rangle \right]$$

Některé integrály jsou identické (záměna sčítacího indexu a integračních proměnných):

$$0 = \delta\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^n \langle\delta\varphi_i(1)|\hat{h}(1)|\varphi_i(1)\rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle\delta\varphi_i(1)\varphi_j(2)|\hat{v}'(1,2)|\varphi_i(1)\varphi_j(2)\rangle + \\ + \sum_{i=1}^n \langle\varphi_i(1)|\hat{h}(1)|\delta\varphi_i(1)\rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle\varphi_i(1)\varphi_j(2)|\hat{v}'(1,2)|\delta\varphi_i(1)\varphi_j(2)\rangle$$

Výrazy na první a druhé řádce jsou na sobě nezávislé (variace komplexně sdružených funkcí)

⇒ Každá z nich nezávisle musí být rovna nule, stačí řešit jednu z nich.

⇒ Pro řešení zavedeme Fockův operátor.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \delta\varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}'(1,2) | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \int_1 \int_2 \delta\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) \hat{v}'(1,2)\varphi_i(1)\varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \sum_{i=1}^n \int_1 \delta\varphi_i^*(1) \left[\sum_{j=1}^n \int_2 \varphi_j^*(2) \hat{v}'(1,2)\varphi_j(2) d\tau_2 \right] \varphi_i(1) d\tau_1$$

Popisuje interakce se zprůměrovaných potenciálem ostatních elektronů

$$= \sum_{j=1}^n \langle \varphi_j(2) | \hat{v}'(1,2) | \varphi_j(2) \rangle$$

Fockův operátor

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^n \langle \varphi_j(2) | \hat{v}'(1,2) | \varphi_j(2) \rangle$$

Popisuje kinetickou energii elektronu, potenciál mezi elektronem a jádry a interakci mezi elektronem a ostatními elektrony – reprezentuje potenciál ve kterém se daný elektron pohybuje.

Fockův operátor formálně velice zjednoduší variační rovnici:

$$0 = \delta \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \delta\varphi_i(1) | \hat{F}(1) | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(1) | \hat{F}(1) | \delta\varphi_i(1) \rangle$$

Výsledné jednoelektronové funkce (orbitaly) hledáme v ortho-normálním tvaru, tzn., že tyto dodatečné podmínky musíme rovněž zahrnout ve formě Lagrangeových multiplikátorů:

$$\langle \varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle = \delta_{ij} \longrightarrow \delta \langle \varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle = \langle \delta\varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle + \langle \varphi_i(1) | \delta\varphi_j(1) \rangle = \delta\delta_{ij} = 0$$

Musí být splněny následující rovnice (λ_{ji} jsou lagr. multiplikátory)

$$-\lambda_{ji} \langle \delta\varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle - \lambda_{ij} \langle \varphi_i(1) | \delta\varphi_j(1) \rangle = 0$$

$$-\sum_i \sum_j \left[\lambda_{ji} \langle \delta\varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle + \lambda_{ij} \langle \varphi_i(1) | \delta\varphi_j(1) \rangle \right] = 0$$

Variační rovnice spolu s podmínkami ortho-normality jednelektronových vlastních funkcí Fockova operátoru vedou na soustavu rovnic:

$$\sum_{i=1}^n \left[\underbrace{\langle \delta\varphi_i(1) | \left(\hat{F}(1) |\varphi_i(1)\rangle - \sum_{j=1}^n \lambda_{ji} |\varphi_j(1)\rangle \right)}_{=0} + \underbrace{\left(\langle \varphi_i(1) | \hat{F} - \sum_{j=1}^n \lambda_{ij} \langle \varphi_j(1) | \right)}_{=0} | \delta\varphi_i(1) \rangle \right] = 0$$

Z obou z podmínek získám ekvivalentní rovnice – stačí pracovat s jednou.
Soustava n rovnic o n neznámých.

$$\hat{F}(1) |\varphi_i(1)\rangle = \sum_{j=1}^n \lambda_{ji} |\varphi_j(1)\rangle$$

φ_i není vlastní funkcí!

Fockův operátor je hermitovský – musí existovat vlastní funkce, označíme je φ'_i

Najdu tzv. unitární transformaci, kterou převedu $\{\varphi_i\}$ na $\{\varphi'_i\}$, tak aby platilo:

$$\hat{F} \varphi'_i = \varepsilon_i \varphi'_i$$

Hartreeho-Fockovy rovnice

Řešíme iteračním způsobem:

1. Volba počátečních MO
2. Sestavení Fockova operátoru
3. Řešení Fockových rovnic
4. Nová sada jednelektronových funkcí (MO)

Hartree-Fockovi orbitaly – řešením Hartreeho-Fockových rovnic.
Fockův operátor závisí na svých vlastních funkcích => iterační řešení.
SCF = „Self consistent field“