

Iterativním řešením Fockových rovnic pro N zkusmých jednoelektronových funkcí získám N Hartreeho-Fockových orbitalů.

n energeticky nejnižších orbitalů obsadím elektrony a sestavím z nich Slaterův determinant.

Referenční Slaterův determinant sestavený z HF orbitalů.

Hartree-Fockova metoda – atom He

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

HF energie:

$$E^{HF} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12}$$

Energie elektronu „1“: $\varepsilon_1 = h_{11} + J_{12}$

Energie elektronu „2“: $\varepsilon_2 = h_{22} + J_{12}$

Pro systémy s uzavřenou elektronovou strukturou je energie obou elektronů v daném orbitalu stejná.

$$E^{HF} \neq \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Celková HF energie není součtem jednoelektronových energií (*interakce mezi elektrony by byla započtena dvakrát*)

$$E^{HF} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - J_{12}$$

Platí obecně

Systémy s uzavřenými elektronovými slupkami (closed-shell):

Orbital je buďto obsazen 2 elektrony nebo je prázdný – *většina stabilních molekul a iontů má uzavřenou elektronovou strukturu.*

Jestliže alespoň jeden orbital je obsazen právě jedním elektronem – **otevřená elektronová struktura** (open-shell) – například radikály.

Uzavřená el. struktura

Spin-orbital $\sim x, y, z, s$

=

Orbital $\sim x, y, z$

Spinová funkce $\sim s$

Definice spinové funkce

$$\sigma(s) = \alpha \text{ nebo } \beta$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \int \alpha \alpha ds = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

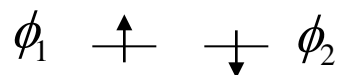
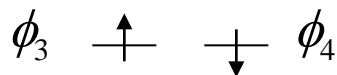
$$\langle \alpha | \beta \rangle = \int \alpha \beta ds = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Přechod od spinorbitalů k orbitalům:

$$\{\Phi_B\} \rightarrow \{\varphi_{B/2}^\alpha, \varphi_{B/2}^\beta\}$$

$$\Phi_{2i} \equiv \varphi_i^\beta = \varphi_i \cdot \beta$$

$$\Phi_{2i-1} \equiv \varphi_i^\alpha = \varphi_i \cdot \alpha$$



Pro systémy s uzavřenou el. strukturou se dají výrazy pro energii zjednodušit:

OPEN SHELL

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



CLOSED SHELL

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

Proč ?

$$\langle \varphi_i^\alpha | \hat{h} | \varphi_i^\alpha \rangle = \langle \varphi_i^\beta | \hat{h} | \varphi_i^\beta \rangle = h_{ii}$$

$$\langle \varphi_i^\alpha \varphi_j^\alpha | \hat{v}'(1,2) | \varphi_i^\alpha \varphi_j^\alpha \rangle = \langle \varphi_i^\beta \varphi_j^\beta | \hat{v}'(1,2) | \varphi_i^\beta \varphi_j^\beta \rangle = J_{ij} - K_{ij}$$

$$\langle \varphi_i^\alpha \varphi_j^\beta | \hat{v}'(1,2) | \varphi_i^\alpha \varphi_j^\beta \rangle = \langle \varphi_i^\beta \varphi_j^\alpha | \hat{v}'(1,2) | \varphi_i^\beta \varphi_j^\alpha \rangle = J_{ij}$$

To znamená, že pro každý pár dvakrát obsazených orbitalů dostaneme: $4J_{ij} - 2K_{ij}$

Stále platí, že celková energie není součtem jednoelektronových energií:

$$E \neq 2 \sum_i^{n/2} \varepsilon_i$$

Pro systémy s otevřenou elektronovou strukturou existují dvě varianty HF metody:

1. UHF – „unrestricted“ HF – $\varepsilon_{2i} \neq \varepsilon_{2i-1}$
2. RHF – „restricted“ HF – $\varepsilon_{2i} = \varepsilon_{2i-1}$

Příklady

$E^{\text{UHF}} < E^{\text{RHF}}$ (variační metoda)

Ψ^{UHF} – není nezbytně vlastní funkcí operátoru celkového spinu – spinová kontaminace

Hartree-Fock-Roothaan

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

MO LCAO

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu}$$



FOCKOVY ROVNICE

$$\hat{\mathbf{F}}(i) \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu}$$



$$\begin{aligned} \sum_{\mu=1}^L \langle \chi_{\nu} | \hat{\mathbf{f}}(i) | \chi_{\mu} \rangle c_{\mu i} &= \\ &= \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L \langle \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \rangle c_{\mu i} \end{aligned}$$

SEKULÁRNÍ ROVNICE

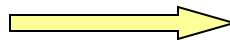
$$\sum_{\mu=1}^L F_{\mu\nu} c_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L S_{\mu\nu} c_{\mu i} \Rightarrow \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{\mathbf{f}}(i) | \chi_{\nu} \rangle = h_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\kappa=1}^B \sum_{\lambda=1}^B P_{\kappa\lambda} \left[(\mu\nu | \kappa\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \kappa\nu) \right]$$

SCF procedura:

- 1) Startovací MO ~ sada koeficientů $c_{\mu i}$
- 2) Vypočtení integrálů $(\mu\nu|\kappa\lambda)$, $S_{\mu\nu}$, $h_{\mu\nu}$
- 3) Sestavení matice $P_{\kappa\lambda}$
- 4) Sestavení matice $F_{\mu\nu}$
- 5) Řešení Fockových rovnic => nová sada rozvojových koeficientů $c_{\mu i}$
- 6) Kontrola konvergenčních kritérií [zpět k bodu 3]

$$P_{\kappa\lambda} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{\kappa j}^* c_{\lambda j}$$



Práce pro počítač !

Charge density

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

One-electron function ... MO (from Fock equations)
Hartree-Fock orbital ... eigenfunction of Fock operator

$$|\varphi_i(r)|^2 dr$$

Probability of finding an electron in i-orbital in dr

$$|\varphi_i(r)|^2$$

Probability distribution function – charge density

Close-shell system described by a single Slater determinant:

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{n/2} |\varphi_i(r)|^2$$

Total charge density

$$\int \rho(r) dr = N$$

MO LCAO:

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{n/2} |\varphi_i(r)|^2 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} 2 \sum_{i=1}^{n/2} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^* \chi_{\nu}$$

Density matrix

Charge density bond order matrix

Hartree-Fock-Roothaan method for He atom:

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{\mathbf{f}}(i) | \chi_\nu \rangle = h_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\kappa=1}^B \sum_{\lambda=1}^B P_{\kappa\lambda} \left[(\mu\nu | \kappa\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \kappa\nu) \right]$$

Basis set: 2 STO $\xi_1=1.45$ and $\xi_2=2.91$

$$\chi_1 = 2\xi_1^{3/2} e^{-\xi_1 r} Y_0^0 \quad \chi_2 = 2\xi_2^{3/2} e^{-\xi_2 r} Y_0^0$$

$$P_{\kappa\lambda} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{\kappa j}^* c_{\lambda j}$$

Overlap integrals:

$$S_{11} = \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1 \quad S_{22} = 1$$

$$S_{12} = S_{21} = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = 4\xi_1^{3/2} \xi_2^{3/2} \int_0^\infty e^{-(\xi_1 + \xi_2)r} r^2 dr = \frac{8\xi_1^{3/2} \xi_2^{3/2}}{(\xi_1 + \xi_2)^3} = 0.8366$$

1-el. integrals:

$$H_{11}^{core} = \langle \chi_1 | \hat{H}^{core} | \chi_1 \rangle = -\frac{1}{2} \xi_1^2 + (\xi_1 - 2)\xi_1 = -1.8488$$

$$H_{22}^{core} = \frac{1}{2} \xi_2^2 - 2\xi_2 = -1.5860$$

$$H_{12}^{core} = -1.8826$$

2-el. integrals:

$$(11|11) = \frac{5}{8} \xi_1 = 0.9062$$

$$(22|22) = \frac{5}{8} \xi_2 = 1.8188$$

$$(11|22) = (22|11) = 1.1826$$

$$(12|12) = (21|12) = (12|21) = (21|21) = 0.9536$$

$$(11|12) = (11|21) = (12|11) = (21|11) = 0.9033$$

$$(12|22) = (22|12) = (21|22) = (22|21) = 1.2980$$