

Molekulák elektronszerkezete - kv2n1p07/1
vázlat

Szalay Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet

2019. február 21.

Tematika

- A Born-Oppenheimer közelítés.
- Az elektron-hullámfüggvény közelítései; az energia kifejezése determináns hullámfüggvénnyel.
- A Hartree-Fock módszer; a Hartree-Fock egyenletek levezetése; A Hartree-Fock-Roothan módszer.
- A Hartree-Fock módszer megoldásának néhány tulajdonsága I: Brillouin-tétel, pályaenergia, Koopmans-elv.
- A Hartree-Fock módszer megoldásának néhány tulajdonsága II: sűrűségmátrix, populációs analízis, az elektronok korrelációja.
- Amikor a HF módszer felmondja a szolgálatot: A H_2 molekula kötődisszociációjának leírása különböző módszerekkel.
- A CI módszer és a méretkonzisztencia fogalma.
- Az MCSCF módszer és a multireferencia koncepció.
- A perturbációs módszerek.
- A Coupled Cluster módszer.
- A sűrűségfunkcionál elmélet (DFT) alap gondolata (a két Hohenberg-Kohn tétel).
- A Kohn-Sham módszer: a DFT gyakorlati megvalósításai.
- A kvantumkémiaiban használt egyelektron bázisok.
- Félempirikus módszerek.
- (Periodikus rendszerek elektronszerkezete; szigetelők, félvezetők, vezetők.)

1. A mag- és elektronmozgás szétválasztása

1.1. Born-Oppenheimer közleítés, adiabatikus közelítés

Egy általános molekula nemrelativisztikus Hamilton-operátora (külső elektromágneses tér nélkül):

$$\hat{H}(\mathbf{r}, R) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

ahol \hat{T}_N és \hat{T}_e a mag – illetve elektronmozgás kinetikusenergia-operátorai, \hat{V} pedig a potenciális energi-
 áé. Utóbbi tartalmazza a mag-mag, mag-elektron, és elektron-elektron Coulomb-kölcsönhatásokat. Azaz
 atomiegység-rendszerben:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, R) = \underbrace{- \sum_N \frac{1}{2m_N} \nabla_N^2}_{\hat{T}_N(\mathbf{R})} - \underbrace{\sum_n \frac{1}{2} \nabla_n^2}_{\hat{T}_e(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{NM} \frac{Z_N Z_M}{r_{NM}} - \sum_n \sum_N \frac{Z_N}{r_{nN}} + \frac{1}{2} \sum_{nm} \frac{1}{r_{nm}}}_{\hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}$$

Ebben a magok és elektronok mozgását a mag-elektron kölcsönhatás operátora csatolja össze. Egy
 molekulában a magok az elektronoknál sokkal lassabban mozognak, mivel sokkal nagyobb a tömegük
 ($m_{p^+} \approx 1836 \cdot m_{e^-}$). Ez teszi legitimmé a közelítést:

- Az elektronok szempontjából a magok mintha mindig aktuális pozíciójukban lennének rögzítve;
- A magok elmozdulását az elektronfelhő átrendeződése pillanatszerűen követi (adiabatikus közelítés);
- A magok egy, az elektronok által meghatározott potenciálfelületen mozognak.

Ez a kvalitatív megfogalmazás a következő matematikai alakban adható meg: a teljes rendszer hullám-
 függvénye szorzat alakban közelített:

$$\Psi_n(\mathbf{r}; R) = \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}),$$

ahol a \mathbf{R} a magkoordinátáktól való paraméteres függést jelzi.

A $\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ adiabatikus elektronállapotokat definiáló egyenlet:

$$\hat{H}^{el} \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \{ \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \} \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

A magmozgás egyenlete:

$$\{ \hat{T}_N(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) \} \chi_n(\mathbf{R}) = E_n^{tot} \chi_n(\mathbf{R})$$

1.2. Egzakt hullámfüggvény

A ψ_n elektronállapotok teljes ortonormált bázist képeznek. Vegyük hát fel a közelítés nélküli, egzakt hullámfüggvényt ezek lineáris kombinációiként:

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R})$$

Ha ezt a Schrödinger-egyenletbe helyettesítjük, írhatjuk:

$$\begin{aligned} \left\{ \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, R) \right\} \Psi(\mathbf{r}, R) &= E^{tot} \Psi(\mathbf{r}, R) \\ \hat{T}_N(\mathbf{R}) \sum_n \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}) + \left\{ \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, R) \right\} \sum_n \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}) &= E^{tot} \sum_n \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}) \\ \hat{T}_N \sum_n \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}) + \sum_n E_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}) &= E^{tot} \sum_n \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \tilde{\chi}_n(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

A képletek áttekinthetősége miatt a ψ_n és $\tilde{\chi}_n$ argumentumait az alábbiakban elhagyjuk. Behelyettesítve a \hat{T}_N alakját:

$$\begin{aligned} - \sum_N \frac{1}{2m_N} \nabla_N \nabla_N \left(\sum_n \psi_n \tilde{\chi}_n \right) + \sum_n E_n(\mathbf{R}) \psi_n \tilde{\chi}_n &= E^{tot} \sum_n \psi_n \tilde{\chi}_n \\ - \sum_N \frac{1}{2m_N} \nabla_N \sum_n (\psi_n (\nabla_N \tilde{\chi}_n) + \tilde{\chi}_n (\nabla_N \psi_n)) + \sum_n E_n(\mathbf{R}) \psi_n \tilde{\chi}_n &= E^{tot} \sum_n \psi_n \tilde{\chi}_n \\ \sum_n \psi_n (\hat{T}_N \tilde{\chi}_n) + \sum_n \tilde{\chi}_n (\hat{T}_N \psi_n) - \sum_n \sum_N \frac{1}{m_N} (\nabla_N \psi_n) (\nabla_N \tilde{\chi}_n) + \sum_n E_n(\mathbf{R}) \psi_n \tilde{\chi}_n &= E^{tot} \sum_n \psi_n \tilde{\chi}_n \end{aligned}$$

Szorozzuk ezt balról az m -edik elektronállapot ψ_m sajátfüggvényével, és integráljunk az elektronok koordinátái szerint:

$$\begin{aligned} \hat{T}_N \tilde{\chi}_m + \underbrace{\sum_n \langle \psi_m | \hat{T}_N | \psi_n \rangle \tilde{\chi}_n - \sum_n \sum_N \frac{1}{m_N} \langle \psi_m | \nabla_N | \psi_n \rangle \nabla_N \tilde{\chi}_n + E_m(\mathbf{R}) \tilde{\chi}_m}_{+ \sum_n \hat{\Lambda}_{mn} \tilde{\chi}_n} &= E^{tot} \tilde{\chi}_m \\ \hat{T}_N \tilde{\chi}_m + \sum_n \hat{\Lambda}_{mn} \tilde{\chi}_n + E_m(\mathbf{R}) \tilde{\chi}_m &= E^{tot} \tilde{\chi}_m \end{aligned}$$

Ez éppen a magmozgás egyenlete, kiegészítve a $\hat{\Lambda}$ operátort tartalmazó taggal. Ebben van tehát minden, amit a Born-Oppenheimer közelítésben elhanyagolunk ($\hat{\Lambda}_{mn} := 0$).

Az ún. *adiabatikus közelítés* (amikor $\hat{\Lambda}_{mn}$ diagonális) nem csatol össze különböző elektronállapotokat, ami $\hat{\Lambda}$ off-diagonális eleminek elhanyagolását jelenti ($\hat{\Lambda}_{mn} := 0, m \neq n$).

1.3. Adiabaticus korrekció

Mivel az elektron-hullámfüggvények normáltak, igaz a következő:

$$\begin{aligned}\langle \psi_m | \psi_m \rangle &= 1 & / \frac{\partial}{\partial R_N} = \nabla_N \\ \langle \psi'_m | \psi_m \rangle + \langle \psi_m | \psi'_m \rangle &= 0 \\ \langle \psi_m | \psi'_m \rangle (= \langle \psi_m | \nabla_N | \psi_m \rangle) &= 0\end{aligned}$$

Nullától különböző *diagonális* elemei tehát csak $\hat{\Lambda}$ első tagjának vannak. Ez egy szám, mely additíve járul a potenciálhoz:

$$\hat{T}_N \tilde{\chi}_m + \sum_m \hat{\Lambda}_{mm} \tilde{\chi}_m + E_m(\mathbf{R}) \tilde{\chi}_m = \left\{ \hat{T}_N + \underbrace{\langle \psi_m | \hat{T}_N | \psi_m \rangle}_{\text{diagonális}} + E_m(\mathbf{R}) \right\} \tilde{\chi}_m = E^{tot} \tilde{\chi}_m$$

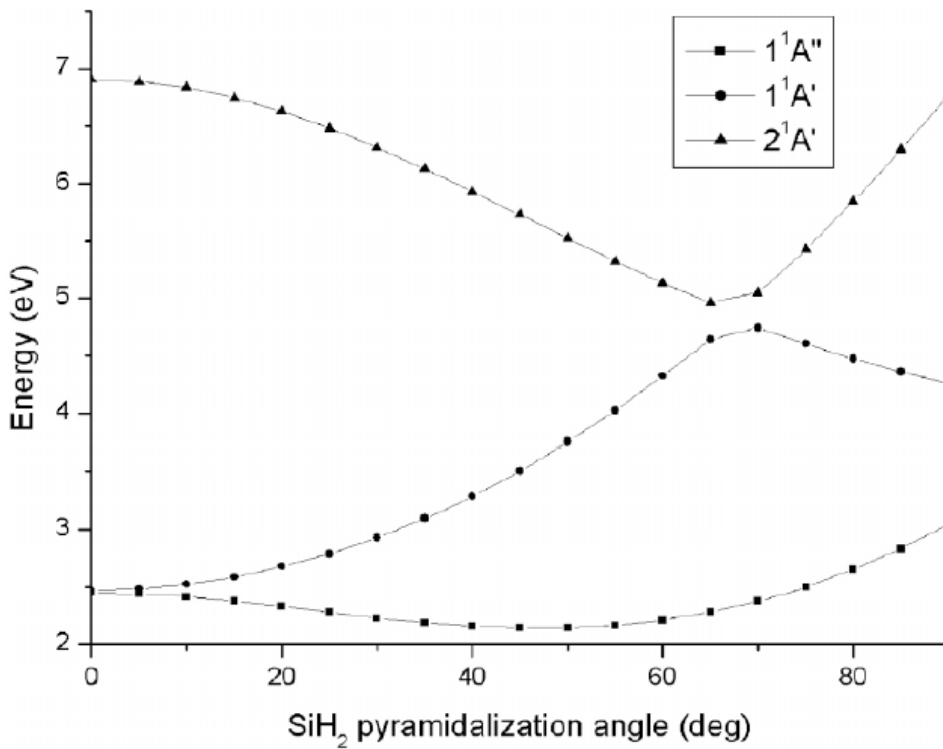
Adiabaticus korrekció, Diagonális Born-Oppenheimer korrekció (DBOC).

1.4. Nem-adiabatikus csatolás

$\hat{\Lambda}$ második tagjának *off-diagonális* elemei különböző elektronállapotok csatolásának erősségét jellemzik:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{el}\psi_n &= E_n\psi_n & / \nabla_N \\ \hat{H}^{el'}\psi_n + \hat{H}^{el}\psi'_n &= E'_n\psi_n + E_n\psi'_n & / \langle \psi_m | \\ \langle \psi_m | \hat{H}^{el'} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | \hat{H}^{el} | \psi'_n \rangle &= E_n \langle \psi_m | \psi'_n \rangle \\ \langle \psi_m | \hat{H}^{el'} | \psi_n \rangle + E_m \langle \psi_m | \psi'_n \rangle &= E_n \langle \psi_m | \psi'_n \rangle \\ \langle \psi_m | \psi'_n \rangle (= \langle \psi_m | \nabla_N | \psi_n \rangle) &= \frac{\langle \psi_m | \hat{H}^{el'} | \psi_n \rangle}{E_n - E_m} \end{aligned}$$

Tehát, ha két elektronállapot energiája egybeesik, ezek a tagok nem hogy nem kicsik, de egyenesen szingulárisak. Ilyenkor a Born-Oppenheimer közelítés kvalitatíve is használhatatlan! Effajta átkereszteződések egyáltalán nem ritkák, különösen az egyensúlytól távoli régiókban nem.



1.5. Diabatikus állapotok

Az eddigi tárgyalásban a $\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ bázisán a potenciál mátrixa diagonális volt (így választottuk meg a függvényeket \hat{H}_e sajátfüggvényeként).

A kinetikus energia mátrixa viszont éppen a Λ tagok miatt nem diagonális.

Diabatikus állapot: legyen Λ diagonális és potenciál nem.

Egy lehetséges választás:

$$\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$$

Tehát bázisként egy kiválasztott geometriánál vesszük az elektron hullámfüggvényt, ez nem változik a magmozgás során. Magkoordinátától való függés csak $\tilde{\chi}$ -ben van.

Más választások is lehetségesek, de ez nem tárgya ennek az órának.

2. A Hartree-Fock módszer

2.1. A determináns hullámfüggvény (Slater-determináns)

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

ahol φ_i az egyelektron függvények (pályák).

2.2. Az energia kifejezése determináns hullámfüggvénnyel

A Hamilton-operátort bontsuk nulla-, egy- és kételektron tagokra:

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_i \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{H}_1 =: \sum_i \hat{h}(i)} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{H}_2} + \underbrace{\sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{H}_0}$$

Az egyszerűség kedvéért dolgozzunk két elektronnal (2x2-es determináns):

$$E = \langle \Psi(1, 2) | \hat{H} | \Psi(1, 2) \rangle$$

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_2(1) \varphi_1(2) \right) \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Kezdjük \hat{H}_0 -al. Ez, nem hatván az elektronok koordinátáira, konstans:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle &= \sum_{A < B} \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{AB}} \right| \Psi \right\rangle = \sum_{A < B} \frac{1}{r_{AB}} \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= \sum_{A < B} \frac{1}{r_{AB}} \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_2(1) \varphi_1(2) \right) \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_2(1) \varphi_1(2) \right) \right\rangle \\ &= \sum_{A < B} \frac{1}{r_{AB}} \frac{1}{2} \left[\begin{aligned} &\langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle \\ &- \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \rangle \\ &- \langle \varphi_2(1) \varphi_1(2) | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle \\ &+ \langle \varphi_2(1) \varphi_1(2) | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \rangle \end{aligned} \right] \\ &= \sum_{A < B} \frac{1}{r_{AB}} \frac{1}{2} [1 - 0 - 0 + 1] = \sum_{A < B} \frac{1}{r_{AB}} \end{aligned}$$

Ellenőriztük tehát hogy a 2x2-es Slater-determináns valóban normált.

Folytassuk az egyelektron-taggal:

$$\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \sum_i \hat{h}(i) \right| \Psi \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \left\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) \left| \hat{h}(1) \right| \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) \right\rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \left\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) \left| \hat{h}(2) \right| \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \left[\left\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) \left| \hat{h}(1) \right| \varphi_1(1)\varphi_2(2) \right\rangle \rightarrow \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = h_{11} \right. \\
&\quad - \left\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) \left| \hat{h}(1) \right| \varphi_2(1)\varphi_1(2) \right\rangle \rightarrow \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_2 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle = 0 \\
&\quad - \left\langle \varphi_2(1)\varphi_1(2) \left| \hat{h}(1) \right| \varphi_1(1)\varphi_2(2) \right\rangle \rightarrow \langle \varphi_2 | \hat{h} | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0 \\
&\quad \left. + \left\langle \varphi_2(1)\varphi_1(2) \left| \hat{h}(1) \right| \varphi_2(1)\varphi_1(2) \right\rangle \right] \rightarrow \langle \varphi_2 | \hat{h} | \varphi_2 \rangle \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = h_{22} \\
&\quad + \text{ugyanez a } \hat{h}(2)\text{-re} \\
&= \frac{1}{2} (h_{11} + h_{22}) + \frac{1}{2} (h_{11} + h_{22}) = h_{11} + h_{22}
\end{aligned}$$

Általános esetben tehát:

$$\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle = \sum_i h_{ii}$$

Végül a kételektron-tag:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle &= \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \left[\left\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_1(1)\varphi_2(2) \right\rangle \rightarrow J_{12} \right. \\
&\quad - \left\langle \varphi_2(1)\varphi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_1(1)\varphi_2(2) \right\rangle \rightarrow K_{21} = K_{12} \\
&\quad - \left\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_2(1)\varphi_1(2) \right\rangle \rightarrow K_{12} \\
&\quad \left. - \left\langle \varphi_2(1)\varphi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_2(1)\varphi_1(2) \right\rangle \right] \rightarrow J_{21} = J_{12} \\
&= J_{12} - K_{12}
\end{aligned}$$

Általános esetben (mert $J_{ii} = K_{ii}$):

$$\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle = \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij})$$

Ha a spineket is nézzük ($\varphi_1 =: u_1\alpha$, $\varphi_2 = u_1\beta$):

$$\begin{aligned}
J_{12} &= \left\langle u_1\alpha(1)u_1\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_1\alpha(1)u_1\beta(2) \right\rangle = \tilde{J}_{11} (\neq 0) \\
K_{12} &= \left\langle u_1\alpha(1)u_1\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_1\beta(1)u_1\alpha(2) \right\rangle \\
&= \left\langle u_1(1)u_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_1(1)u_1(2) \right\rangle \langle \alpha(1)\beta(2) | \beta(1)\alpha(2) \rangle = 0
\end{aligned}$$

Kicszerélődés tehát csak azonos spinű elektronok között lehet.

Példaként tekintsük a H_2 molekula alapállapotát ($\varphi_1 = u_1\alpha$, $\varphi_2 = u_1\beta$):

$$E_0 = h_{11} + h_{22} + J_{12} = 2\tilde{h}_{11} + \tilde{J}_{11}$$

A triplet gerjesztett állapotban ($\varphi_1 = u_1\alpha$, $\varphi_2 = u_2\alpha$) pedig:

$$\begin{aligned} K_{12} &= \left\langle u_1\alpha(1)u_2\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_2\alpha(1)u_1\alpha(2) \right\rangle \\ &= \left\langle u_1(1)u_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_2(1)u_1(2) \right\rangle \left\langle \alpha(1)\alpha(2) \left| \alpha(1)\alpha(2) \right\rangle = \tilde{K}_{12} \end{aligned}$$

$$E_1 = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12} = \tilde{h}_{11} + \tilde{h}_{22} + \tilde{J}_{12} - \tilde{K}_{12}$$

Tehát nem tűnik el a kicserélődés, szemben a szinglet gerjesztett állapottal.

Ezzel magyarázható a Hund-szabály.

2.3. A pályák meghatározása variációs módszerrel

A HF elméletben a pályákat optimáljuk, variációs elven. Keressük azokat a pályákat, melyekkel felépített determináns a legmélyebb energiát adja. Ehhez vegyük fel az energia funkcionálját, és variáljuk:

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

a szélsőértéket a normáltság, mint mellékfeltétel mellett keressük:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad \rightarrow \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = S_{ij} = \delta_{ij} \quad \forall i, j$$

így a variálandó funkcionál:

$$G = E - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (S_{ij} - \delta_{ij})$$

$$\delta G = \sum_i \delta h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \delta S_{ij} = 0$$

Nézzük meg az egyes tagok variációit külön-külön:

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

$$\delta h_{ii} = \langle \delta \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \underbrace{\langle \varphi_i | \hat{h} | \delta \varphi_i \rangle}_{c.c.}$$

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1) \varphi_j(2) \right\rangle =: \langle \varphi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle$$

$$\delta J_{ij} = \left\langle \delta \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1) \varphi_j(2) \right\rangle + \left\langle \varphi_i(1) \delta \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1) \varphi_j(2) \right\rangle + c.c.$$

$$= \left\langle \delta \varphi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \varphi_i(1) \right\rangle + \left\langle \delta \varphi_j(2) | \hat{J}_i(2) | \varphi_j(2) \right\rangle + c.c.$$

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \delta J_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\langle \delta \varphi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \varphi_i(1) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\langle \delta \varphi_j(2) | \hat{J}_i(2) | \varphi_j(2) \right\rangle + c.c.$$

$$= \sum_{ij} \left\langle \delta \varphi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \varphi_i(1) \right\rangle + c.c.$$

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(2) \varphi_j(1) \right\rangle =: \langle \varphi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle$$

$$\left(\hat{K}_j \varphi_i := \int \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) d\mathbf{r}_2 \right)$$

$$\delta K_{ij} = \left\langle \delta \varphi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \varphi_i(1) \right\rangle + \left\langle \delta \varphi_j(2) | \hat{K}_i(2) | \varphi_j(2) \right\rangle + c.c.$$

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \delta K_{ij} = \sum_{ij} \left\langle \delta \varphi_i(1) | \hat{K}_j | \varphi_i(1) \right\rangle$$

$$\delta S_{ij} = \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle + c.c.$$

A funkcionál variációja tehát:

$$\begin{aligned}
\delta G &= \sum_i \langle \delta \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + c.c. \\
&+ \sum_i \langle \delta \varphi_i | \sum_j \hat{J}_j | \varphi_i \rangle + c.c. \\
&- \sum_i \langle \delta \varphi_i | \sum_j \hat{K}_j | \varphi_i \rangle + c.c. \\
&- \sum_i \langle \delta \varphi_i | \sum_j \varepsilon_{ij} \varphi_j \rangle + c.c. \\
&= 0
\end{aligned}$$

Ez bármely $\delta \varphi_i$ variációra akkor teljesül, ha

$$\left[\hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] | \varphi_i \rangle = \sum_j \varepsilon_{ij} | \varphi_j \rangle \quad i = 1, \dots, n$$

2.4. A Fock-operátor és sajátérték-egyenlete

Definiálható az ún. *Fock-operátor*, a Hartree-Fock módszer egyelektron-operátora:

$$\hat{f} := \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) = \hat{h} + \hat{U}^{HF}$$

$$\hat{f} \varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad i = 1, \dots, n$$

Ezek az ún. *Hartree-Fock egyenletek*. Ezek még nem igazi sajátérték-egyenletek mert $\underline{\varepsilon}$ összecsatolja őket.

A determináns alakú hullámfüggvényből következik azonban, hogy *az energia invariáns a pályák belső unitér transzformációjára*. Az összes lehetséges transzformáció jó, ezek között lesz egy, amelyikkel $\underline{\varepsilon}$ diagonális ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$).

Ezek az ún. *kanonikus pályák*, melyekkel a Hartree-Fock egyenletek valódi egyelektron-sajátérték-egyenletté alakulnak:

$$\hat{f} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad i = 1, \dots, n$$

Ezekon, az ún. *kanonikus Hartree-Fock egyenleteken* úgy tűnik, mintha az n-elektron problémát n db független egyelektron-problémává redukáltuk volna. Erről természetesen nincsen szó: \hat{f} egyelektron-operátor ugyan, de mivel \hat{J}_j és \hat{K}_j függ az összes pályától:

$$\hat{f} = f(\{\varphi_i\})$$

Az egyenletek megoldása emiatt iteratív módon történik:

$$\{\varphi_i^{(0)}\} \rightarrow \hat{f}^{(0)} \rightarrow \{\varphi_i^{(1)}\} \rightarrow \hat{f}^{(1)} \rightarrow \dots$$

ezt nevezzük *SCF (Self-Consistent Field)* eljárásnak.

(A konvergencia elérése után a pályákkal felépített Fock-operátor sajátfüggvényeiként magukat a pályákat kapjuk vissza.)

2.5. A Hartree-Fock-Roothaan módszer

Az előzőekben sikerült levezetni a HF módszer egyelektron-függvényei (pályák) származtatására alkalmas egyenleteket:

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

Még ezek is bonyolult differenciálegyenletek, melyeket nem lehet analitikusan megoldani. Újabb közelítéshez kell folyamodnunk: keressük a pályákat bázisfüggvények lineáris kombinációjaként! (Ekkor a pályák optimalítása a koefficiensok optimalítását fogja jelenteni.) Szinte mindig, a bázisfüggvények az atomokon elhelyezett atomi függvények (atompályák). Ez az *LCAO-MO* közelítés:

$$\varphi_i = \sum_a C_{ai} \chi_a$$

ahol χ_a jelöli az atompályákat. Ha ezt beírjuk a kanonikus HF egyenletekbe:

$$\begin{aligned} \hat{f} \sum_a C_{ai} \chi_a &= \varepsilon_i \sum_a C_{ai} \chi_a && / \langle \chi_b | \\ \sum_a C_{ai} \underbrace{\langle \chi_b | \hat{f} | \chi_a \rangle}_{F_{ba}} &= \varepsilon_i \sum_a C_{ai} \underbrace{\langle \chi_b | \chi_a \rangle}_{S_{ba}} \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{F}} \underline{\underline{C}}_i = \varepsilon_i \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}}_i$$

vagy az összes $\underline{\underline{C}}_i$ vektort mátrixba gyűjtve:

$$\underline{\underline{F}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{\varepsilon}} \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}}$$

Végül mátrix-sajátértékegyenleteket kaptunk tehát. $\underline{\underline{F}}$ természetesen továbbra is a pályák függvénye:

$$\underline{\underline{F}} = f(\hat{J}, \hat{K}) = f(\{\varphi_i\}) = f(\{\underline{\underline{C}}_i\})$$

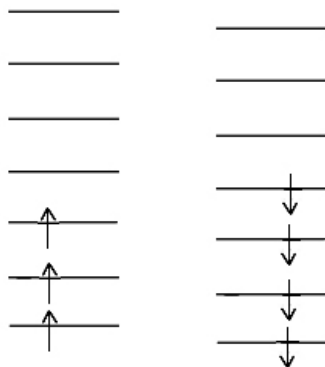
Megoldani tehát ezt is SCF módon kell.

Ennek során $\underline{\underline{C}}$ segítségével felépítjük a *Fock-mátrixot*, megoldjuk a *H-F-R* egyenleteket (ez gyk. a Fock-mátrix diagonalizálását jelenti), és a sajátvektoraiból álló új $\underline{\underline{C}}$ mátrixszal újabb $\underline{\underline{F}}$ -t építünk, és így tovább.

2.6. A Hartree-Fock módszer típusai

1. Unrestricted Hartree-Fock (UHF)

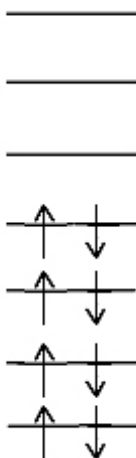
"Megszorítás nélküli" - külön α és β pályákkal dolgozik, melyeknek a térbeli része is különbözhet.
A hullámfüggvény nem tiszta spin-sajátfüggvény!



2. Restricted Hartree-Fock (RHF)

Kétszeresen betöltött térbeli pályák (Már az egyenletekben integrálunk a spinkoordináta szerint, és csak térbeli pályákkal foglalkozunk)

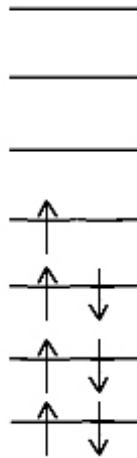
Zárt héjú rendszerek tárgyalhatók csak!



3. Restricted open-shell Hartree-Fock (ROHF)

Megszorításos tárgyalás nyílt héjú rendszerekre

(Az iterációs eljárás során biztosítjuk, hogy a megoldás tiszta spin-sajátfüggvény legyen)



2.7. A Hartree-Fock-Roothaan módszer számítástechnikai szempontból

Iteratív módon oldjuk meg az

$$\underline{f} \underline{c}(i) = \varepsilon_i \underline{c}(i)$$

egyenletrendszer. Minden iteráció során

- 1, Felépítjük a Fock-mátrixot
- 2, Diagonalizálunk

$$f_{pq} = \langle \chi_p | \hat{f} | \chi_q \rangle = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle + \underbrace{\sum_r C_{sr} C_{tr}}_{P_{st}} \left(\langle \chi_p \chi_s | \frac{1}{r_{12}} | \chi_q \chi_t \rangle - \langle \chi_p \chi_s | \frac{1}{r_{12}} | \chi_t \chi_q \rangle \right)$$

ahol P_{st} a sűrűségmátrix st eleme. A Fock-mátrix felépítéséhez kellene az aktuális \underline{C} vektorok (vagy a P sűrűségmátrix!), valamint a \hat{h} és $\frac{1}{r_{12}}$ operátorok mátrixelemei az atomi bázisfüggvényekkel, az ún. atompálya-integrálok. Ezeket egyszer, az egész számítás legelején kell kiszámolni, összesen n^4 db van.

A Fock-mátrix diagonalizálása n^3 számítási lépést igényel.

Ha a Hartree-Fock módszer drága: szemempirikus módszerek

Egyszerűsítések a számítási igény csökkentésére:

1. Kevesebb betöltött pálya - csak a vegyértékhéjat tárgyaljuk
 2. Integrálok számításakor elhanyagolással élünk
- Ilyenek pl. a CNDO, MINDO, AM1, Hückel (l. később).

2.8. Pályaenergia, teljes energia

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_i \rangle \\ &= \langle \phi_i | \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \phi_i \rangle \\ &= H_{ii} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

$$E = H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$$

$$E \neq \sum_i \varepsilon_i = \sum_i H_{ii} + \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij})$$

tehát

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij})$$

azaz a pályaaenergiák összegéből az elektron-elektron kölcsönhatás felét le kell vonni.

2.9. Koopmans-tétel

N elektronos rendszer energiája:

$$E_N = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

$N - 1$ elektronos rendszer energiája (k -adik elektront távolítottuk el):

$$E_{N-1}^k = \sum_{i \neq k}^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N \sum_{j \neq k}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Az ionizációs energia:

$$-(E_N - E_{N-1}^k) = - \left(H_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N (J_{ik} - K_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^N (J_{kj} - K_{kj}) \right)$$

Mivel

$$\langle \phi_k(1)\phi_k(2) | 1/r_{12} | \phi_k(1)\phi_k(2) \rangle = \langle \phi_k(1)\phi_k(2) | 1/r_{12} | \phi_k(2)\phi_k(1) \rangle$$

$$J_{kk} = K_{ij}$$

ezért nem szükséges az összegzéseket korlátozni:

$$-(E_N - E_{N-1}^k) = - \left(H_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i^N (J_{ik} - K_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_j^N (J_{kj} - K_{kj}) \right)$$

$$= - \left(H_{kk} + \sum_j^N (J_{kj} - K_{kj}) \right) = -\varepsilon_k$$

Azaz, az ionizációs energia egyenlő a pályaaenergia ellentettjével.

Vegyük észre, hogy két közelítést alkalmaztunk:

- determináns hullámfüggvényt (nincs „elektronkorreláció”)
- feltételeztük, hogy az ion pályái azonosak a semleges rendszer pályáival.

E két hatás (jó közelítéssel) kioltja egymást, így jobb ionizációs energiát kapunk ahhoz képest, mintha a HF-et végeznénk a semleges és az ionizációs rendszerre (ún. Δ SCF módszer).

A Koopmans-tétel elvben alkalmazható elektronaffinitásra illetve gerjesztési energiára is, de ezek nem működnek jól, mert virtuális pálya nem szerepel a Hartree-Fock egyenletben, ezért a megfelelő pályaaenergia sem jól meghatározott.

2.10. Sűrűségmátrix

Teljes hullámfüggvény helyett közelebb áll a fizikai intuícióhoz az elektronsűrűség:

$$\Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_n) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) dv_1 dv_2 \dots dv_n,$$

mely megadja annak a valószínűségét, hogy elektron 1 az r_1 , elektron 2 az r_2 , stb. helyen vannak.

Minket inkább az érdekel, hogy milyen valószínűséggel találunk elektront egy bizonyos helyen, miközben a többi bárhol lehet. Ezt a következő kifejezése adja meg:

$$\rho(r) = n \cdot \int \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_n) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) dv_2 \dots dv_n$$

azaz 2., 3. stb. n. elektron koordinátái szerint integráljuk a valószínűséget. Az integrál előtt az n szorzó azért jelent meg, mert mindegy, hogy melyik elektront találjuk meg.

Determináns hullámfüggvényre:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= n \cdot \frac{(n-1)!}{n!} (\langle \phi_1(1)\phi_2(2)\dots | \phi_1(1)\phi_2(2)\dots \rangle_{2:n} + \langle \phi_2(1)\phi_1(2)\dots | \phi_2(1)\phi_1(2)\dots \rangle_{2:n} \\ &\quad + \dots \langle \phi_n(1)\phi_1(n)\dots | \phi_n(1)\phi_1(n)\dots \rangle_{2:n}) \\ &= \sum_i \phi_i(1)\phi_i(1) \end{aligned}$$

A nevezőben lévő $n!$ faktor a normálási tényezőből, a számlálóban lévő $(n-1)!$ pedig abból ered, hogy a 2., 3., ... n-edik elektronhoz tartozó $n-1$ pályát ennyi féle képpen lehet permutálni. Az integrálás 2-től n -ig történik.

Bevezetve az LCAO-közelítést:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_i \left(\sum_a c_a(i)\chi_a(1) \sum_b c_b(i)\chi_b(1) \right) \\ &= \sum_a \sum_b \underbrace{\left(\sum_i c_a(i)c_b(i) \right)}_{P_{ab}} \chi_a(1)\chi_b(1) \\ &= \sum_a \sum_b P_{ab}\chi_a(1)\chi_b(1) \end{aligned}$$

ahol P_{ab} az ún. sűrűségmátrix egy eleme.

2.11. A Brilluoin-tétel

Állítás:

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = 0$$

ahol

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_i \frac{1}{2} \Delta_i}_{\hat{H}_1 =: \sum_i \hat{h}(i)} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{H}_2} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{H}_2} + \underbrace{\sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{H}_0}$$

és Φ_{HF} a Hartree-Fock hullámfüggvény, Φ_i^a az előbbiből kapjuk az i és az a pályák cseréjével.

Bizonyítás:

Jelöljük \hat{A} -val az antiszimmetrizáló operátort, amely a szorzat hullámfüggvényből determinánst csinál (normálást is tartalmazza). Ekkor írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle &= \langle \hat{A}(\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_a(i)\dots) | \hat{H} | \hat{A}(\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_i(i)\dots) \rangle \\ &= \left\langle \hat{A}(\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_a(i)\dots) \left| \sum_j \hat{h}(j) + 1/2 \sum_{kj} 1/r_{kj} \right| \hat{A}(\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_i(i)\dots) \right\rangle \\ &= \hat{A} \langle \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{i-1}(i-1)\phi_{i+1}(i+1)\dots | \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{i-1}(i-1)\phi_{i+1}(i+1)\dots \rangle \langle \phi_a(i) | \hat{h}(i) | \phi_i(i) \rangle \\ &\quad + \hat{A} \sum_j \langle \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{i-1}(i-1)\phi_{i+1}(i+1)\dots\phi_{j-1}(j-1)\phi_{j+1}(j+1)\dots | \\ &\quad \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{i-1}(i-1)\phi_{i+1}(i+1)\dots\phi_{j-1}(j-1)\phi_{j+1}(j+1)\dots \rangle \langle \phi_a(i)\phi_j(j) | 1/r_{ij} | \phi_i(i)\phi_j(j) \rangle \\ &= \hat{A} \langle \phi_a(i) | \hat{h}(i) | \phi_i(i) \rangle + \hat{A} \sum_j \langle \phi_a(i)\phi_j(j) | 1/r_{ij} | \phi_i(i)\phi_j(j) \rangle = h_{ai} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) = f_{ai} \end{aligned}$$

A Fock-mátrix off-diagonális mátrixeleme pedig 0, hiszen a pályákat a HF módszerben a Fock-mátrix diagonalizálásával nyerjük.

Ezzel a tételt bizonyítottuk.