

# Квантовохимични методи

## ЛЕКЦИЯ 14

### Метод на Хартри-Фок (самосъгласуваното поле). Приближение на Хартри-Фок-Рутаан.

Членовете на междуелектронно отблъскване (МЕО) правят невъзможно точното решаване на многоелектронното уравнение на Шрьодингер.

То може да бъде решено приближено с метода на Хартри – Фок.

Първа стъпка:

$$\hat{H}^o \psi^o = E^o \psi^o,$$

← без отчитане на МЕО

$$\hat{H}^o = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i,$$

← едноелектронен хамилтониан за  $i$ -тия електрон

$\psi^o$  - произведение от едноелектронни вълнови функции (орбитали) от типа  $\psi_a^o(i)$ ,

$$\psi^o = \psi_a^o(1)\psi_b^o(2)\dots\psi_z^o(n).$$

↓  
решение на уравнението

$$\hat{h}_i \psi_a^o(i) = E_a^o \psi_a^o(i),$$

За отчитане на електронния спин се въвеждат спин-орбитали  $\phi_a(i)$ .

# Квантовохимични методи

Въвеждането на спин-орбитали позволява записването на вълновата функция  $\psi^o$  на многоелектронната система в детерминантна форма (като Слейтърова детерминанта):

$$\psi^o(x, R) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \dots & \phi_z(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \dots & \phi_z(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_a(n) & \phi_b(n) & \dots & \phi_z(n) \end{vmatrix}$$

$$\psi^o(x, R) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1) \ \phi_b(2) \ \dots \ \phi_z(n)|.$$

съкратен запис

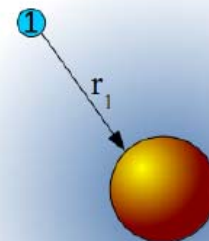
## Втора стъпка:

МЕО се включва като осреднен потенциал.

Всеки електрон в  $n$ -електронната система се разглежда като поместен в полето, създадено от ядрата на атомите и от всички останали  $n - 1$  електрони.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{r_{Ii}} + \sum_{i=1}^n V_i,$$

$V_i$  е потенциалът на  $i$ -тия електрон в полето на всички останали електрони.



## Трета стъпка:

Спин-орбиталите от детерминантната вълнова функция се намират чрез прилагане на вариационния принцип (минимизиране на енергията):

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*(x, R) \hat{H} \psi(x, R) dx}{\int \psi^*(x, R) \psi(x, R) dx}.$$

# Квантовохимични методи

---

Резултат:  $n$ -уравнения (за всяка спин-орбитала по едно):

$$\hat{f}_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1), \quad \text{уравнения на Хартри – Фок}$$

*оператор на Фок*

**Проблем:** за решаване на уравненията на Хартри – Фок, трябва предварително да се знаят решеният им - **процедурата “заcikла”**

**Решение:** позбира се начален набор от функции (**пробни спин-орбитали**), с които започва процедурата – **итеративно се надгражда**

**Прекратяване:** след достигане на самосъгласуваност на уравненията - **критерии за конвергенция**.

Критериите за конвергенция са този праг, при който електронната енергия на многоелектронната система има възможно най-ниска стойност или при две поредни итерации тя се изменя незначително.

**Ограничен и неограничен метод на Хартри – Фок**

За атоми със затворени конфигурации:

*ограничена вълнова функция на Хартри – Фок*

$$\Phi_o = (n!)^{-1/2} \det \left| \psi_a^\alpha(1) \psi_a^\beta(2) \psi_b^\alpha(3) \dots \psi_z^\beta(n) \right|$$

**Ограничен метод на Хартри – Фок**

Спин-орбиталата за всеки от електроните от една електронна двойка е една и съща.

# Квантовохимични методи

За атоми с отворени конфигурации:

Използват се две процедури:

1) Същата като тази за атоми със затворени конфигурации.

Пример: вълновата функция на литиевия атом:

$$\Phi_o = (6)^{-1/2} \det \left| \psi_{1s}^\alpha(1) \psi_{1s}^\beta(2) \psi_{2s}^\alpha(3) \right|.$$

2) Нарича се *неограничен метод на Хартри – Фок* (УНФ).

Пример: вълнова функция на литиевия атом:

$$\Phi_o = (6)^{-1/2} \det \left| \psi_a^\alpha(1) \psi_b^\beta(2) \psi_c^\alpha(3) \right|$$

Неограничен метод  
на Хартри – Фок

2s- и 1s-електроните на литиевия атом се разполагат на спин-орбитали с различна координатна вълнова функция.

различни  
координатни  
вълнови функции

Методът на Хартри – Фок, който разгледахме досега, е относително лесно приложим за атомни системи (метод на Хартри – Фок в атомно приближение), но не и за молекули.

**Уравнения на Рутаан**

$$\hat{f}_1 \psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1),$$

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j,$$

базисни функции

# Квантовохимични методи

$$\hat{f}_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1).$$

Умножавт се двете страни на това уравнение с базисната функция  $\theta_i^*(1)$  и се интегрира по  $dr_1$ .

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) dr_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) dr_1.$$

ВЪЗНИКВАТ

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) dr_1 \quad (\text{A})$$

елементи на матрица  
на припокриване **S**

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) dr_1 \quad (\text{B})$$

елементи на матрица  
на Фок **F**

Матрица от  
коэффициенти

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja}. \quad \text{или в матрична форма} \quad \mathbf{Fc} = \mathbf{Sc}\varepsilon, \quad (1)$$

уравнения на Рутаан

M такива уравнения - за всяка стойност на  $i$  по едно

# Квантовохимични методи

Уравненията на Рутаан имат нетривиални решения само, ако е изпълнено условието:

$$\det |F - \varepsilon_a S| = 0. \quad (2)$$

(1) не може да се реши директно, тъй като матричните елементи  $F_{ij}$  включват кулонови и обменни интеграли, зависещи от координатните вълнови функции.

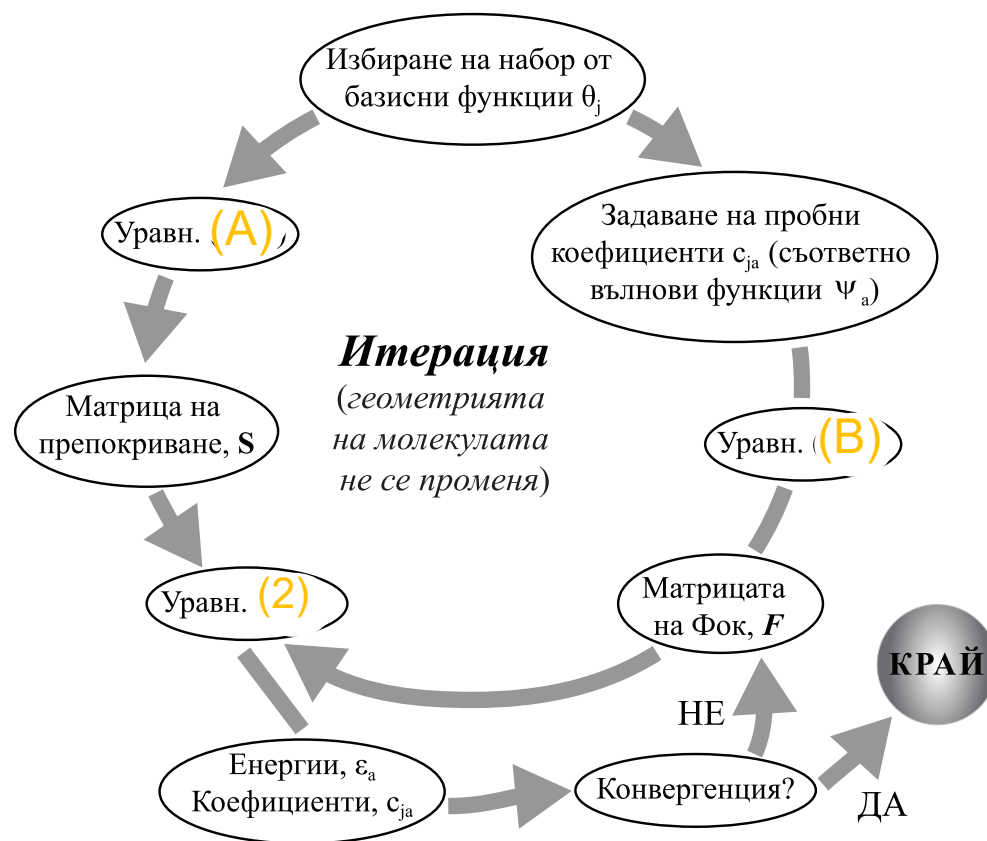
## Решение:

⇒ Избират се базисни функции и с първоначален набор от коефициенти  $c_{ja}$  се съставят вълновите функции  $\psi_a$ , матрицата на припокриване и матрицата на Фок.

⇒ Решава се детерминантата (2) и се намират орбиталните енергии  $\varepsilon_a$ .

⇒ Проверява се дали се удовлетворяват критериите за конвергенция.

⇒ Ако се удовлетворяват, процедурата спира, в противен случай тя продължава.



# Квантовохимични методи

Изчисляване на матричните елементи  $F_{ij}$  на матрицата на Фок  $F$ :

$$F_{ij} = \underbrace{\int \theta_i^*(1) \hat{h}_1 \theta_j(1) dr_1}_{h_{ij} \text{ - едноелектронен интеграл}} + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) dr_1 dr_2 - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \theta_j(2) \psi_u(1) dr_1 dr_2.$$

$$F_{ij} = h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) dr_1 dr_2 - \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) dr_1 dr_2.$$

Нотация на някои интеграли:

$$(ab|cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) dr_1 dr_2.$$

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} [2(ij|lm) - (im|lj)]. \quad \text{или} \quad F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left[ (ij|lm) - \frac{1}{2}(im|lj) \right]$$

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu}$$

↑  
електронна плътност  
(заселеност)

Тъй като  $P_{lm}$  зависи от коефициентите  $c_{lu}$  и  $c_{mu}$ , то тя се изчислява за всяка итерация.