משוואות הרטרי-פוק

עד כה פיתחנו ביטויים לחישוב האנרגיה בקירוב HF, בו דטרמיננטת סלייטר של מצב היסוד משמשת כפונקציית וריאציה לחישוב האנרגיה. ~~[illegible]~~ ביטויים אלו נרשמו במונחים של ~~[illegible]~~ אינטגרלים חד- ודו- אלקטרוניים של ~~[illegible]~~ ספין-אורביטלים מולקולריים או לחילופין של אורביטלים מולקולריים מרחביים סביב האופרטורים השונים של ההמילטוניאן המלא. אולם עד כה לא דנו בדרך בה ניתן לקבל ביטויים עבור האורביטלים המולקולריים המרחביים. בפרק זה נראה כיצד, מתוך ביצוע וריאציה פונקציונלית של ביטוי האנרגיה כתלות במבנה האורביטלים המולקולריים, ניתן לקבל משוואות עבור האורביטלים המולקולריים המרחביים.

תחילה נסכם את עיקר התוצאות ואח"כ נדון את הפיתוח המלא לקבלתן.

כפי שכבר הזכרנו בעבר, תאוריית HF היא תאוריה בה פונקצית הגל ה-N אלקטרונית המלאה מקורבת ע"י דטרמיננטה בודדת המשמשת כפונקצית וריאציה לחישוב האנרגיה של המערכת במצב $|\Psi_0\rangle = |\chi_a\chi_b\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$. הוריאציה מבוצעת על המבנה המרחבי של הספין-אורביטלים χ_i למתן מינימום אנרגיה כך שהדטרמיננטה המתקבלת מן הוריאציה הינה הקירוב הטוב ביותר, במסגרת פו' וריאציה מהצורה של דטרמיננטה בודדת, עבור מצב היסוד של המערכת ה-N אלקטרונית. על-פי עקרון הוריאציה, הספין-אורביטלים ה"טובים" ביותר הן אלו שממזערים את ביטוי האנרגיה:

$$E_0 = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle = \sum_a \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a,b}\langle ab||ab\rangle = \tag{267}$$

$$= \sum_a [a|\hat{h}|a] + \frac{1}{2}\sum_{a,b}[aa|bb] - [ab|ba]$$

כפי שנראה בהמשך, ניתן באופן סיסטמטי לשנות את הספין-אורביטלים $\{\chi_a\}$ תחת הדרישה שהן תשארנה אורתונורמליות

$$\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab} \tag{268}$$

עד להשגת מינימום עבור E_0.

באופן זה מקבלים את המשוואות עבור הספין-אורביטלים "הטובים" ביותר-אלו אשר ממזערים את E_0. משוואות אלו הינן משוואות Hartree-Fock האינטגרו-דיפרנציאליות:

$$\hat{h}(1)\chi_a(1)+\sum_{b\neq a}\left[\int d\vec{x}_2\, |\chi_b(2)|^2\frac{1}{r_{12}}\right]\chi_a(1)-\sum_{b\neq a}\left[\int d\vec{x}_2\, \chi_b^*(2)\chi_a(2)\frac{1}{r_{12}}\right]\chi_b(1)=$$
$$=\varepsilon_a\chi_a(1) \qquad (269)$$

כאשר:

$$\hat{h}(1)=-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\sum_A\frac{Z_A}{r_{1A}} \qquad (270)$$

ε_a - האנרגיה של אלקטרון המאוכלס בספין-אורביטל χ_a.

כפי שניתן לראות משוואות אלו מצומדות. במשוואות עבור χ_a מופיעות כל יתר הספין-אורביטלים $\chi_{b\neq a}$.

אופרטורי קולומב ושיחלוף

שני האיברים במשוואה (269) אשר מכילים סכימה על b הינם האיברים המתארים אינטראקציה בין האלקטרונים בקירוב של דטרמיננטה בודדת. ללא איברים אלו הייתה משוואה (269) הופכת ל:

$$\hat{h}(1)\chi_a(1)=\varepsilon_a\chi_a(1) \qquad (271)$$

שהינה משוואה חד-אלקטרונית עבור e 1 שיושב בספין-אורביטל χ_a בשדה הגרעינים.

האיבר הראשון מבין שני האיברים הדו-אלקטרוניים הינו __האיבר הקולומבי__ אשר מופיע גם בתאוריית Hartree בה משתמשים במכפלת Hartree במקום בדטרמיננטת סלייטר כפונקציות הרצויה.

האיבר השני הוא __איבר השחלוף__ אשר נובע מהתכונות האנטי-סימטריות של דטרמיננטת סלייטר ואינו קיים בתאוריית Hartree.

ניתן לתת פרשנות פיזיקלית פשוטה עבור האיבר הקולומבי. בתאור המדויק של הבעיה האינטראקציה הקולומבית מתוארת ע"י __האופרטור הדו-אלקטרוני__ $\frac{1}{r_{ij}}$. בקירוב Hartree או Hartree-Fock אלקטרון 1 המאוכלס ב-χ_a חווה __פוטנציאל קולומבי חד-אלקטרוני__ מהצורה

$$v_a^{coul}(1) = \sum_{b\neq a} \int d\vec{x}_2 \, |\chi_b(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \qquad (272)$$

נבחן פוטנציאל זה:

נניח ש אלקטרון מס' 2 מאכלס את האורביטל χ_b. הפוטנציאל הדו-אלקטרוני $\frac{1}{r_{12}}$ אותו חש אלקטרון 1 כתוצאה ממיקום ספציפי במרחב של אלקטרון 2 מוחלף כאן בפוטנציאל חד אלקטרוני שמתקבל ממיצוע האינטראקציה בין אלקטרון 1 ו-2 על גבי כל המיקומים ומצבי הספין האפשריים של אלקטרון 2 ~~[illegible]~~ שקולים בהסתברות $d\vec{x}_2|\chi_b(2)|^2$, למציאת אלקטרון 2 באלמנט נפח $d\vec{x}_2$ סביב הנקודה x_2. כאשר סוכמים על כל $b\neq a$ הספין-אורביטלים המאוכלסים האפשריים מקבלים את הפוטנציאל הממוצע שחש אלקטרון המאכלס את χ_a עקב הקיום של N-1 אלקטרונים בשאר הספין-אורביטלים המאוכלסים בקונפיגורציה הנתונה.

בהתאם להסבר זה ניתן להגדיר את <u>אופרטור-קולומב</u>:

$$\hat{J}_b(1) = \int d\vec{x}_2 \, |\chi_b(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \qquad (273)$$

המייצג את הפוטנציאל הלוקאלי הממוצע בנקודה $\vec{x}_1$ הנובע מאלקטרון המאכלס את χ_b.

איבר השיחלוף, הנובע מתכונת האנטי-סימטריה של דטרמיננטה בודדת, הינו בעל צורה מורכבת יותר ולא ניתן לתת לו פרשנות קלאסית בדומה לאופרטור הקולומבי.

ניתן כעת לרשום את משוואות HF כמשוואת ערך עצמי:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_{b\neq a} \hat{J}_b(1) - \sum_{b\neq a} \hat{k}_b(1)\right]\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \qquad (274)$$

כאשר הגדרנו את אופרטור השיחלוף באמצעות פעולתו על הספין-אורביטל $\chi_a(1)$ באופן הבא:

$$\hat{k}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \, \chi_b^*(2)\, r_{12}^{-1} \chi_a(2)\right]\chi_b(1) \qquad (275)$$

שימו לב כי לכן ניתן להגדיר את $\hat{k}_b$ רק דרך פעולתו על $\chi_a(1)$. נשווה זאת לפעולת אופרטור קולומב:

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \, \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2)\right]\chi_a(1) \qquad (276)$$

ונראה כי הפעלת אופרטור השיחלוף $\hat{k}_b(1)$ על הספין-אורביטל $\chi_a(1)$ גורמת "שחלוף" של

אלקטרון 1 ו- 2 מימין ל $\frac{1}{r_{12}}$ במשוואה (275) בדומה ל-(276).

בניגוד לאופי הלוקאלי של האופרטור הקולומבי, אופרטור החילוף אי-לוקאלי (non-local) כיוון שלא קיים פוטנציאל פשוט מוגדר $\hat{K}_b(\vec{x}_1)$ המוגדר בנקודה $\vec{x}_1$ נתונה. התוצאה של הפעלת $\hat{K}_b(1)$ על χ_a מערבבת ודורשת χ_a בכל המרחב ולא רק בנקודה $\vec{x}_1$, כפי שניתן לראות במשוואה (275).

עבור אלקטרון ה-a ערכי התצפית של אופרטור קולומב ואופרטור החילוף מתקבלים ע"י אינטגרלי הקולומב והחילוף בהתאמה:

$$\begin{cases} \langle \chi_a(1)|\hat{J}_b(1)|\chi_a(1)\rangle = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_a^*(1)\chi_a(1)\, r_{12}^{-1}\, \chi_b^*(2)\chi_b(2) = [aa|bb] \\ \langle \chi_a(1)|\hat{K}_b(1)|\chi_a(1)\rangle = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_a^*(1)\chi_b(1)\, r_{12}^{-1}\, \chi_b^*(2)\chi_a(2) = [ab|ba] \end{cases} \qquad (277)$$

משוואות HF (274), כפי שרשמנו אותה עד כה, הינה בעלת צורה של משוואת ערך עצמי. עם זאת, נראה כי עבור כל ספין-אורביטל תתקבל משוואה שונה כיוון שהסכומים באופרטורים $\hat{J}_b(1)$ ו- $\hat{K}_b(1)$ הינם על $b\neq a$ ולכל אורביטל יופיעו אופרטורים שונים בסכומים. אם נבחן שוב את משוואות (275) ו- (276) נראה כי מתקיים:

$$\left[\hat{J}_a(1)-\hat{K}_a(1)\right]\chi_a(1) \underset{b=a}{=} \left[\int d\vec{x}_2\, \chi_a^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_a(2)\right]\chi_a(1) - \left[\int d\vec{x}_2\, \chi_a^*(2)\, r_{12}^{-1}\chi_a(2)\right]\chi_a(1) = 0 \qquad (278)$$

כפי שניתן לראות ה"אינטראקציה-העצמית" (self-interaction) בין שני האורביטלים מתבטלת במדויק. ולכן ניתן להוריד את המגבלה $b\neq a$ בסכומים במשוואה (274), ולהוסיף "אינטראקציה-עצמית" לכל אחד מהאופרטורים $\hat{J}_b, \hat{K}_b$ אשר תתבטל במדויק ומשוואה (274) הופכת לצורה:

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \qquad (279)$$

כאשר הגדרנו את אופרטור Fock באופן הבא:

$$\hat{f} = \hat{h}(1) + \sum_b\left[\hat{J}_b(1)-\hat{K}_b(1)\right] \qquad (280)$$

משוואה זו זהה לכל האורביטלים ואופרטור פוק מכיל את ההמילטוניאן הליבה $\hat{h}(1)$ ואת הפוטנציאל האפקטיבי החד-אלקטרוני:

$$\hat{v}^{HF}(1) = \sum_b\left[\hat{J}_b(1)-\hat{K}_b(1)\right] \qquad (281)$$

המכונה פוטנציאל HF.

כלומר:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \hat{v}^{HF}(1) \qquad (282)$$

לעיתים נוח לרשום את אופרטור החילוף באמצעות האופרטור $\hat{P}_{12}$ אשר בפעולה לימין מחליף את האלקטרונים 1 ו- 2:

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2\, \chi_b^*(2) r_{12}^{-1}\chi_a(2)\right]\chi_b(1) = \left[\int d\vec{x}_2\, \chi_b^*(2) r_{12}^{-1}\hat{P}_{12}\chi_b(2)\right]\chi_a(1) \qquad (282)$$

ובכתיבה זו אופרטור פוק ניתן ע"י:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \hat{v}^{HF}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b \int d\vec{x}_2\, \chi_b^*(2) r_{12}^{-1}\left(1-\hat{P}_{12}\right)\chi_b(2) \qquad (283)$$

משוואות HF: $\hat{f}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle$ הינה משוואות ע"ע בה הספין-אורביטלות הן הפונקציות העצמיות והאנרגיות שלהן הם הערכים העצמיים. הפתרון המלא של משוואות אלו מניב את אורביטלי HF המלאים. בפועל פתרון המשוואה בצורתה האינטגרו-דיפרנציאלית אפשרי רק עבור אטומים. עבור מערכות מולקולריות נהוג להציג סדרה של פונקציות בסיס אטומיות לפרישת הספין-אורביטלות המולקולריות כך שהמשוואות מקבלות מבנה אלגברי ופתרון מניב את מקדמי הפרישה (משוואות Roothaan). רק כאשר הבסיס מתקרב לשלמות החשבון מתקרב לגבול הרטרי-פוק (Hartree-Fock limit) והספין-אורביטלות המולקולריות המתקבלות הופכות לפתרון המלא של משוואות HF.

למרות שמשוואה (279) רשומה כמשוואת ערך-עצמי היא למעשה משוואה פסאודו-ערך-עצמי שכן אופרטור-פוק $\hat{f}$ תלוי פונקציונלית בספין-אורביטלים $\{\chi_a\}$ אותם הוא פותר. דרך איברי הקולומב והחילוף.

על כן משוואות אלו הינן משוואות לא-ליניאריות אשר נדרש לפותרן בשיטות איטרטיביות (SCF).