

## Hartree-Fockova metoda

V Hartreejevem približku za n-elektronski atom s Hamiltonovim operatorjem oblike

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \left( -\frac{Z e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|} = \sum_{k=1}^n H_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n V_{lk}$$

predpostavimo, da lahko večelektronsko valovno funkcijo zapišemo kot produkt enoelektronskih

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_n(\vec{r}_n)$$

in potem uporabimo variacijski princip za izračun enoelektronskih valovnih funkcij. Energijo sistema izračunamo kot

$$E = \langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) | \hat{H} | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \rangle = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n$$

Pri računanju integrala nam ostanejo samo enodelčni in dvodelčni integrali, vse ostalo pa lahko integriramo. Prvi del integrala

$$\int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n$$

se poenostavi na naslednji način

$$\begin{aligned} & \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \sum_{k=1}^n H_k \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \\ &= \int \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) \dots \varphi_n^*(\vec{r}_n) \sum_{k=1}^n H_k \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_n(\vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \\ &= \sum_{k=1}^n \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) H_k \varphi_k(\vec{r}_k) d\vec{r}_k \end{aligned}$$

ker je operator  $H_k$  deluje le na enodelčno valovno funkcijo  $\varphi_k$ , lahko po vseh ostalih delcih integriramo in upoštevamo, da so enodelčne valovne funkcije normirane. Drugi del integrala pa je

$$\begin{aligned} & \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n V_{lk} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \\ &= \int \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) \dots \varphi_n^*(\vec{r}_n) \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n V_{lk} \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_n(\vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) \varphi_l^*(\vec{r}_l) V_{lk} \varphi_k(\vec{r}_k) \varphi_l(\vec{r}_l) d\vec{r}_k d\vec{r}_l \end{aligned}$$

Izraz za energijo je po poenostavitvah takšen

$$E = \sum_{k=1}^n \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) H_k \varphi_k(\vec{r}_k) d\vec{r}_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) \varphi_l^*(\vec{r}_l) V_{lk} \varphi_k(\vec{r}_k) \varphi_l(\vec{r}_l) d\vec{r}_k d\vec{r}_l$$

Variacija energije po enodelčnih valovnih funkcijah nam vrne Hartreejeve enačbe za izračun enodelčnih valovnih funkcij

$$H_k \varphi_k(\vec{r}_k) + \sum_{l=1, k \neq l}^n \int \varphi_l^*(\vec{r}_l) V_{lk} \varphi_l(\vec{r}_l) d\vec{r}_l \varphi_k(\vec{r}_k) = E_k \varphi_k(\vec{r}_k)$$

Hartreejev približek nam reducira enačbo za večdelčno valovno funkcijo na set sklopljenih enačb za enodelčne valovne funkcije, ki pa še vedno ni enostavno rešljiv. Da enačbe razklopimo naredimo dodaten približek. Rečemo, da se vsak elektron giblje v povprečnem polju, ki ga ustvarjajo preostali elektroni in ga izračunamo kot

$$V_{eff}(\vec{r}_k) = \sum_{l=1, k \neq l}^n \int \varphi_l^*(\vec{r}_l) V_{lk} \varphi_l(\vec{r}_l) d\vec{r}_l$$

in Hartreejeve enačbe se poenostavijo na

$$H_k \varphi_k(\vec{r}_k) + V_{eff}(\vec{r}_k) \varphi_k(\vec{r}_k) = E_k \varphi_k(\vec{r}_k)$$

Sedaj enačbe za enodelčne valovne funkcije niso več sklopljene. Rešitve so enodelčne valovne funkcije, ki opisujejo gibanje elektrona v efektivnem potencialu preostalih elektronov. Težava pa še vedno obstaja, ker je efektivni potencial odvisen od enodelčnih valovnih funkcij, tako da moramo Hartreejeve enačbe reševati po iterativnem postopku, ki je naslednji:

- 1) Izberemo si začetni približek za enodelčne valovne funkcije. To so lahko kar valovne funkcije za neinteragirajoče elektrone.
- 2) Efektivne potenciale Izračunamo iz trenutnih približnih enodelčnih valovnih funkcij.
- 3) Rešimo Hartreejeve enačbe z uporabo trenutnega efektivnega potenciala.
- 4) Če so nove enodelčne valovne funkcije enake predhodnimi v okviru dovoljene napake, potem postopek končamo, če ne pa ponovimo točko 2 z novimi enodelčnimi funkcijami in točko 3 z novim efektivnim potencialom. To ponavljamo dokler niso nove enodelčne funkcije enake predhodnim.

Opisan postopek reševanja imenujemo postopek samouglašene polja. Ko poznamo enodelčne valovne funkcije, lahko izračunamo celotno elektronsko energijo po enačbi

$$\begin{aligned} E &= \sum_{k=1}^n \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) H_k \varphi_k(\vec{r}_k) d\vec{r}_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) \varphi_l^*(\vec{r}_l) V_{lk} \varphi_k(\vec{r}_k) \varphi_l(\vec{r}_l) d\vec{r}_k d\vec{r}_l \\ &= \sum_{k=1}^n E_k^0 + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n J_{lk} \end{aligned}$$

kjer je  $E_k^0$  energija k-tega elektrona za gibanje v potencialu golega jedra, ki ga opisuje enodelčna valovna funkcija  $\varphi_k(\vec{r}_k)$ , ki smo jo dobili z rešitvijo Hartreejevih enačb, ter  $J_{lk}$  coulombski integral

$$J_{lk} = \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) \varphi_l^*(\vec{r}_l) \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \varphi_k(\vec{r}_k) \varphi_l(\vec{r}_l) d\vec{r}_k d\vec{r}_l = \int |\varphi_k(\vec{r}_k)|^2 \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|} |\varphi_l(\vec{r}_l)|^2 d\vec{r}_k d\vec{r}_l$$

Hartreejev približek ima veliko napako, ker ne upošteva, da so elektroni fermioni in Hartreejeva večdelčna elektronska funkcija ni antisimetrična glede na zamenjavo dveh elektronov. To je popravil Fock, ki je namesto produkta enodelčnih funkcij uporabil Slaterjevo determinanto iz enodelčnih valovnih funkcij

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix}$$

Ta je namreč antisimetrična glede na zamenjavo kateregakoli para elektornov. Postopek izpeljave enačb je isti, dobimo pa enačbe rahlo drugačne oblike. Izraz za energijo je tu naslednji

$$E = \sum_{k=1}^n \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) H_k \varphi_k(\vec{r}_k) d\vec{r}_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) \varphi_l^*(\vec{r}_l) V_{lk} \varphi_k(\vec{r}_k) \varphi_l(\vec{r}_l) d\vec{r}_k d\vec{r}_l - \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) \varphi_l^*(\vec{r}_l) V_{lk} \varphi_k(\vec{r}_l) \varphi_l(\vec{r}_k) d\vec{r}_k d\vec{r}_l$$

Variacija energije po enodelčnih valovnih funkcijah nam vrne Hartree-Fockove enačbe za izračun enodelčnih valovnih funkcij

$$H_k \varphi_k(\vec{r}_k) + \sum_{l=1, k \neq l}^n \int \varphi_l^*(\vec{r}_l) V_{lk} \varphi_l(\vec{r}_l) d\vec{r}_l \varphi_k(\vec{r}_k) - \sum_{l=1, k \neq l}^n \int \varphi_l^*(\vec{r}_l) V_{lk} \varphi_k(\vec{r}_l) d\vec{r}_l \varphi_l(\vec{r}_k) = E_k \varphi_k(\vec{r}_k)$$

Postopek reševanja je iterativen, kot v primeru Hartreejevih enačb in kot rezultat dobimo enodelčne valovne funkcije. Energijo potem izračunamo kot

$$E = \sum_{k=1}^n E_k^0 + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^n J_{lk} - \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^n K_{lk}$$

$K_{lk}$  je izmenjalni integral

$$K_{lk} = \int \varphi_k^*(\vec{r}_k) \varphi_l^*(\vec{r}_l) \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \varphi_l(\vec{r}_k) \varphi_k(\vec{r}_l) d\vec{r}_k d\vec{r}_l$$

in je posledica antisimetričnosti glede na zamenjavo dveh elektronov. V klasični fiziki ni analogne fizikalne količine.