**Presentasjonsnotater ti leksamen i FYS4411**

**Hartree-Fock Calculations on atoms and molecules**

**Introduction**

I prosjektet i FYS4411 har vi jobbet med hartree-fock. Målet har vært å lage og teste en Hartree-fock løser, og å bruke den til å se på atomære systemer og molekylsystemer. Basisfunksjoner er helt sentrale i Hartree-Fock-teori, og deler av prosjektet har gått ut på å teste forskjellige sett med basisfunksjoner, for å se hvilke egenskaper vi får fram.

**Hartree-Fock Theory**

Hartree-Fock-teori hviler på noen få viktige antagelser. De tre første antagelsene må til for at vi skal få ligninger vi klarer å løse, men tilnærmingene er ikke så grove. De to midtre sikrer i prinsippet at vi kan løse eksakt. Det er den siste tilnærmingen, mean field, som gjør at Hartree-Fock begrenses. Den gir opphav til Hartree-Fock-grensen, som er et energigap fra eksperimentell energi til Hartree-Fock-energi som er ikke-null uansett hvor stor basis vi bruker. Det kommer av at vi ser bort i fra noe av elektroninteraksjoenene.

**The Hartree-Fock functional**

Når vi bruker tilnærmingene i Hartree-Fock-metoden på Schrødingerligningen, får vi Hartree-Fock-funksjonalen, so vi ønsker å minimere med hensyn på et sett med basisfunksjoner.

**Roothans Equation**

Om vi kun ser på lukket-skall-systemer, altså har to elektroner med motsatt spinn i hver tilstand vi ser på, får vi Roothans likning. I denne inngår Fock-matrisen, som inneholder alle interaksjoner osv, koeffisientmatrisen som sier hvor mye av de forskjellige basisfunksjonene som skal være med, og overlappsmatrisen i tilfelle vi har en ikke-ortogonal basis. I tillegg har vi fock-energiene som vi skal minimere.

Dette ser ut som et generalisert egenverdiproblem, men Fock-matrisen er avhengig av C. Vi løser systemet iterativt, og lineariserer problemet ved å bruke C fra forrige steg til å lage Fock-matrisen. Så håper vi på at det vil konvergere.

**Implementation**

Så langt har vi bare antatt at det finnes noen basisfunksjoner. Nå skal vi gå halt konkret til verks og velge oss en klasse med basisfunksjoner som vi brukes i den konkrete implementasjonen jeg har gjort.

**Gaussian GTO’s**

Som basisfunksjoner velger vi Gaussiske primitive funksjoner med et polynom foran. Disse viser seg å godt kunne representere bølgefunksjoner, bare man har tilstrekkelig mange gaussiske funksjoner. Den egentlige grunnen til at vi velger disse funksjoene, er at de er mulige å integrere analytisk. Om vi måtte integrert numerisk ville beregningene ta alt for lang tid.

**Contracted Basis Functions**

For å redusere størrelsen på Fock-matrisen, velger vi bruker kontraherte basisfunksjoner. Det vil si at vi lager oss en basisfunksjon av flere primitive gausfunksjoner. Koeffisientene finnes i litteraturen. Når vi etterpå løser Roothans ligning, finner vi en koeffisient per kontraherte basisfunksjon, ikke en per primitive.

**Integrals**

Det er tre typer integraler vi løser. Det er overlappsintegraler, elektron-kjerne-integraler og elektron-elektron-integraler. Valget av basisfunksjoner gjør at vi har nesten-analytiske løsninger av integralene. Det eneste vi tabulerer er en boys-funksjon som gir initialbetingelsen for recurrence-relasjonen.

For overlappsintegraler trenger vi å vite såkalte hermiteKoeffisienter. For de to siste typene integraler thenger vi hermite-koeffisienter, auxillary harmite integrals og boys-funksjonen.

**Integral evaluations**

**Systems**

**Atoms**

Disse er i en viss forstand veldig enkle å gjøre beregninger på, siden man bare kan plassere et atom i posisjon null, velge et basissett og kjøre beregning.

**Diatomic molecules**

**H2O and SiO2**

**Results**

**Ground state energies for atoms and molecules**

**Equilibrium configurations**

**One-dimensional approach**

**Density plots (1)**

**Density plots(2)**

**Density plots(3)**

**Summary**

Når jeg har sett på forskjellige basissett, har jeg ikke fokusert på hvordan oppbygningen av basissettene gjør at de presterer forskjellig, men kun på det å ta inn flere basisfunksjoner i samme konsept for basisfunksjoner. Det er en helt tydelig trend at resultatene blir betydelig bedre ved å ta inn flere basisfunksjoner.

**Problems for the future**

Se på konvergens av Hartree-Fock-metoden. Dette er noe jeg har tenkt litt på etter jeg leverte prosjektet. I de tilfellene der metoden ikke konvergerer, så er det utrolig frustrerende å ikke vite hvorfor. Det kan være ting som feil i koden, men det kan også være så fjerne ting som at boysfunksjonen har for lav oppløsning i tabuleringen osv. Det er fin om man klarer å finne ut grensen for hvor metoden vil konvergere. Selve egenverdiproblemet er nesten gratis å gjøre på moderne datamaskiner, så nesten all tid går bort til å regne integraler (N^4). Da er det synd å ikke få brukt koeffisienter for alle primitive par, men kun for kontraherte. Gen eig går som (N^3), eller kanskje litt mer, siden man risikerer å få flere iterasjoner når matrisen øker i størrelse.

**Use of Hartree-Fock**

Det kan hende man vil gjøre mer nøyaktige energiberegninger. Da kan man pruke såkalte Post-Hartree-Fock-metoder. De tar energien forbi Hartree-fock-grensen.

**That’s it!**