**Presentasjonsnotater til eksamen 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. Vi har hatt en tilnærming der vi først har laget en veldig enkel løsning, som kun støtter hydrogenatom type basisfunksjoner, og videre til en løsning med gaussiske typer orbitaler, sog gir mye større muligheter til å se på komplekse systemer, og også til å bygge videre på kunnskapen som allerede finnes innen feltet.

**Hartree-Fock Theory**

Hartree-Fock-teori hviler på noen ganske få tilnærminger. 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.

**Fock-matrisen**

Bare for å se hva som egentlig ligger i Roothans ligning, viser jeg hvordanelementene i Fock-Matrisen ser ut. Vi ser at den for eksempel er avhengig av C-matrisen, og det er det som gjør at vi ikke har et generalisert egenverdiproblem.

**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. I min implementasjon kan man hente inn vilkårlige basissett fra litteraturen, men kun for s- og p-orbitaler. Det skal være rett fram å implementere d-orbitaler også, men det har ikke vært nødvendig foreløpig.

**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.

**Integral evaluations**

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

**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**

I tillegg til å velge basisfunksjoner, må man også belge posisjoner for atomkjernene. Man kan kjøre en minimeringsalgoritme for å finne minimumet i Hartree-Fock, eller man kan finne verdier i litteraturen. Jeg har valgt å bruke eksperimentelle avstander i de fleste beregningene.

**H2O and SiO2**

Her velger man både basisfunksjoner, avstand og en vinkel. Det er dermed et 2-D minimeringsproblem. Også her finnes det tabulerte verdier. For H2O er det lett å finne tabulerte verdier, mens for SiO2 er det vanskelig, siden det kommer i så mange forskjellige krystallstrukturer, og jeg lyktes ikke i å finne båndavstand for ett enkelt SiO2-molekyl, kun vinkelen på 144 grader.

**Results**

**Ground state energies for atoms and molecules**

Her ser vi to tin. For det første ser vi at energiene treffer ganske bra. Det neste er at energiene treffer bedre dersom vi øker antallet basisfunksjoner.

**Equilibrium configurations**

Som en slags demostrasjon av metoden, har jeg laget et plott som viser energi som funksjon av kjernekonfigurasjon for vann med en 3-21G basis. Her ser vi at energilandskapet er pent, som gjør at vi lett kan finne en likevektstilstand innenfor modellen. Det viser seg at denne er litt annerledes enn den vi finner for vann fra eksperimenter. Her er det også verdt å nevne at løseren ikke konvergerte for alle verdier av bond-avstand. Man ser at energien plutselig øker ved ca 2.8 i avstand. Jeg gikk inn og sjekket beregningene, og så at disse verdiene korresponderte med kjøringer som ikke hadde konvergert.

**One-dimensional approach**

Her har jeg gjort noe litt annet, og det er motivert av resultatene fra forrige slide. Siden likevektsavstanden ikke er særlig påvirket av likevektsvinkelen og motsatt, kan man optimalisere dem uavhengig av hverandre.

Det overraskende med dette resultatet er hvor forskjellige avstander man finner for de forskjellige konfigurasjonene. Dette skyldes nok at Gaussiske primitive ikke tilnærmer så veldig godt langt unna sentrum. Dermed vil observable som går som r være mer sensitiv enn energien, som går som 1/r. Vi ser også at energien ikke varierer særlig med konfigurasjonen. Den varierer mye mer med hvilket basissett man velger seg.

**Density plots (1)**

**H2O**

Nå går vi over til colorful hartree-fock. Her ser vi elektrontettheten rundt et vannmolekyl beregnet med 3-21G og 4-31G. Umiddelbart ser de veldig like ut, men dersom man ser på de faktiske tetthetene, ser det ut til at 4-31G gir en noe større elektronkonsentrasjon ved Oksygenkjernen enn 3-21G.

**Density plots(2)**

Særlig for Argon, så ser man en tydelig splitting av tetthet nær kjernen og tetthet litt lengre ut. Dette er helt konsistent med hva jeg har sett av radielle tetthetsplott fra Jørgen H sin master.

**Density plots(3)**

Her ser vi at H2 trives mye bedre enn Be2. Dette er helt konsistent med hva vi ser av bondentalpier for disse to bindingene. Bondentalpien for H2 er en størelsesorden større enn for Be2.

**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!**