

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. by Cotton & Wilkinson, Wiley, 1973, pp. 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,  
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.77, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,  
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

Атом гелію He

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

He



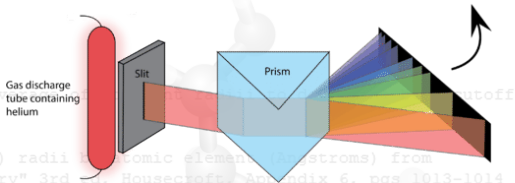
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond a  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii of atomic elements (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37,  
'P' : 1.10, 'S' : 1.04,  
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.08,  
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.19,  
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.98,  
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.75,  
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.16
```



H



He



Atomic Spectra Database

Стаціонарне рівняння Шредінгера атома He

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent radii (from Bondi, J. Am. Chem. Soc. 80, 1717 (1958))
# "Inorganic Chemistry", 3rd ed. House of Chemistry, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
```

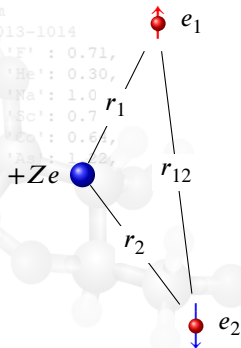
```
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.02, 'Xe': 1.08, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.0,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.19, 'Si': 1.11, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.7,
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.6,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.2,
'Se': 1.17, 'Br': 1.13, 'Kr': 1.00, 'Xe': 1.00, 'Rn': 1.00}
```

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}}.$$

$$\Psi = \Psi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2)$$

$$\vec{\xi}_1 = (\vec{r}_1, \sigma_1), \quad \vec{\xi}_2 = (\vec{r}_2, \sigma_2).$$

$\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ та $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ — просторові координати електрона,
 σ_1 та σ_2 — спінові координати.



Хімічна точність

У квантовій хімії термін «**хімічна точність**» (*chemical accuracy*) означає здатність методу відтворювати енергії молекулярних систем із похибкою не більше ніж приблизно

$1 \text{ kcal/mol} \approx 4.184 \text{ kJ/mol} \approx 0.043 \text{ eV} \approx 1.6 \times 10^{-3} \text{ a.u. (Hartree)}.$

- Це порядок величини характерних енергій хімічних процесів: водневих зв'язків, ізомеризацій, активаційних бар'єрів.
- Різниця навіть у ~ 1 ккал/моль може суттєво змінити передбачення рівноваги або константи швидкості реакції.
- Якщо метод відтворює енергії з такою точністю, його можна вважати придатним для **надійного моделювання хімічних властивостей**.

У контексті квантових обчислень саме «chemical accuracy» вважається «*священним Граалем*»: досягнення цієї точності для реальних молекул означає прорив.

Теорія збурень

Основна ідея теорії збурень — всі взаємодії в системі можна умовно розділити на «основні» і «збурення», — гамільтоніан системи можна представити у вигляді:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V},$$

де \hat{H}^0 — «незбурений» гамільтоніан:

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n \psi_n^{(0)}.$$

Функції $\{\psi_n^{(0)}\}$ — орбіталі.

Доданок \hat{V} в припущенні «малості» — «збурення».

Перше наближення теорії збурень:

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad \psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}.$$

Теорія збурень

Атом гелію

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstrom) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Fe' : 0.67, 'Co' : 0.61, 'Ni' : 0.64,
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 1.22, 'Ge' : 0.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 0.61, 'Rn' : 0.61 }
```

$$\hat{H} = \underbrace{\left(-\frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \right)}_{\hat{h}_1} +$$

$$+ \underbrace{\left(-\frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right)}_{\hat{h}_2} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\hat{V}_{12}} =$$

Незбурений гамільтоніан збурення?


$$= \hat{H}^0 + \hat{V}_{12}$$

Для основної задачі з гамільтоніаном:

$$\hat{H}^0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2.$$

Теорія збурень

Парагелій

Для парагелію $\gamma = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$  $n_{1,2} = (1s) :$

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond a bond is considered cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (1s)_1(1s)_2, \quad (1s) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} e^{-Zr}.$$

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

Енергія незбуреного основного стану являє собою суму енергій двох воднеподібних атомів:

```
'H': 0.37, 'He': 0.30, 'Li': 1.02, 'Be': 0.96, 'B': 0.88, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Se': 1.15, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Xe': 1.40, 'Cs': 2.25, 'Ba': 2.22, 'La': 2.27, 'Ce': 2.22, 'Pr': 2.22, 'Nd': 2.22, 'Pm': 2.22, 'Sm': 2.22, 'Eu': 2.22, 'Gd': 2.22, 'Tb': 2.22, 'Dy': 2.22, 'Ho': 2.22, 'Er': 2.22, 'Tm': 2.22, 'Yb': 2.22, 'Lu': 2.22, 'Hf': 1.40, 'Ta': 1.40, 'W': 1.40, 'Re': 1.40, 'Os': 1.40, 'Ir': 1.40, 'Pt': 1.40, 'Au': 1.40, 'Hg': 1.40, 'Tl': 1.40, 'Pb': 1.40, 'Bi': 1.40, 'Po': 1.40, 'At': 1.40, 'Rn': 1.40, 'Fr': 2.25, 'Ra': 2.25, 'Ac': 2.25, 'Th': 2.25, 'Pa': 2.25, 'U': 2.25, 'Np': 2.25, 'Pu': 2.25, 'Am': 2.25, 'Cm': 2.25, 'Bk': 2.25, 'Cf': 2.25, 'Es': 2.25, 'Fm': 2.25, 'Md': 2.25, 'No': 2.25, 'Lr': 2.25, 'X': 0.00
```

$$E^0 = -Z^2.$$

Перша поправка до енергії в теорії збурень:

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \equiv J = \frac{Z^6}{\pi^2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{1}{r_{12}} e^{-2Z(r_1+r_2)} dV_1 dV_2 = +\frac{5}{8}Z.$$

J — кулонівський інтеграл. Енергія атома He :

$$E = E^{(0)} + J = -Z^2 + \frac{5}{8}Z.$$

Теорія збурень

Парагелій

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

Розраховане значення $Z = 2, \Rightarrow E = -4 + \frac{5}{4} = -2.75 \text{ Ха.}$

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 60th ed., Appendix 6, pgs 1013-1014
```

Експериментальне значення -2.9037 Ха.

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
  'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
  'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.43, 'Na': 1.02,
  'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
  'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
  'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
  'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```


Варіаційний метод

Енергію системи в стані Ψ можна розрахувати як:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\xi, \quad \int \Psi^* \Psi d\xi = 1.$$

```
## CONSTANTS ##
```

Застосуємо варіаційний принцип $\delta E = 0$

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\delta E = \int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi d\xi + \int \Psi^* \hat{H} \delta \Psi d\xi = 0$$

```
# covalent (or ionic) radii from Bondi, J. Am. Chem. Soc. 80, 1601 (1958)
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
```

Варіація умови нормування

$$\delta \left(-\lambda \int \Psi^* \Psi d\xi - 1 \right) = -\lambda \int \delta \Psi^* \Psi d\xi - \lambda \int \Psi^* \delta \Psi d\xi = 0$$

$$\int \delta \Psi^* (\hat{H} - \lambda) \Psi d\xi + \int \delta \Psi (\hat{H} - \lambda)^\dagger \Psi^* d\xi = 0 \rightarrow \hat{H} \Psi = \lambda \Psi, \lambda = E$$

Якщо ми знаємо точну функцію $\Psi \rightarrow$ отримуємо рівняння Шредінгера.

Зазвичай ми не знаємо точну функцію!

Варіаційний метод

Припустимо, що довільна функція $\tilde{\Psi} = \sum_m C_m \Psi_m$ є розв'язком,

($\sum_m |C_m|^2 = 1$), $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$, розкладена в ряд по точним (але

невідомим) власним функціям гамільтоніана \hat{H} :

$$E[\Psi] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_m |C_m|^2 E_m.$$

Нехай E_0 найменше значення енергії основного стану гамільтоніана \hat{H} , тоді

$$E[\tilde{\Psi}] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_m |C_m|^2 E_m \geq \sum_m |C_m|^2 E_0 = E_0.$$

Енергія обчислена з довільною функцією $\tilde{\Psi}$ буде оцінкою зверху для точного значення енергії основного стану

Варіаційний метод

Реалізація методу

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold bond order coefficient
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by Pauling from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H': 0.37, 'Li': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
              'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
              'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
              'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
              'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 1.77, 'Zn': 1.25, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22,
              'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 1.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
              'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

умова мінімуму дає $\delta E[\Psi] = 0$:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \lambda_2} = 0, \dots$$

Система цих рівнянь визначає параметри $\lambda_{i_{\min}}$, для яких

$$E_{\min}[\tilde{\Psi}(\lambda_{1_{\min}}, \lambda_{2_{\min}}, \dots)] \geq E_0.$$

Варіаційний метод

Атом гелію

```
import sys, math
```

```
## «Пробні» орбіталі — 1s-функції воднеподібного атому:
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (1s)_1(1s)_2 = \frac{\zeta^3}{\pi} e^{-\zeta(r_1+r_2)}.$$

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

Заряд ядра ζ — параметр, який варіюється — ґрунтується на інтуїтивно зрозумілій ідеї **екранування** електронами заряду ядра. Один із електронів екранує заряд ядра, в результаті чого інший електрон «відчуває» не величину Z , а вже дещо менше її значення ζ . Для ефективності екранування вводять величину

$$\sigma = Z - \zeta,$$

яка називається **константою екранування**.

Варіаційний метод

Атом гелію

Для розв'язання цієї задачі перепишемо гамільтоніан у більш зручному для інтегрування вигляді:

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{\zeta}{r_2} - \frac{\zeta}{r_1} \right] + \left[-\frac{Z - \zeta}{r_2} - \frac{Z - \zeta}{r_1} + \frac{1}{r_{12}} \right].$$

Функціонал енергії матиме вигляд:

$$E = -\zeta^2 - 2(Z - \zeta)\zeta + \frac{5}{8}\zeta = \zeta^2 + \zeta\left(\frac{5}{8} - 2Z\right).$$

Із умови $\frac{\partial E}{\partial \zeta} = 0$ знаходимо $\zeta_{\min} = Z - \frac{5}{16}$. Підставимо значення ζ_{\min} в функціонал енергії і отримаємо значення енергії основного стану атома гелію:

$$E = -(Z - 5/16)^2 = -\zeta^2 = -2.85 \text{ Ха.}$$

Варіаційний метод

Теорема віріалу

```
import sys, math
```

```
## Хвильова функція покращена за допомогою варіаційного методу дає не
# лише кращий результат для енергії основного стану гелію, але і задовольняє
bond теоремі віріалу. Так, середнє значення кінетичної енергії електронів:
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft & Sharpe, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
```

```
'P' : 1.06, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'Ba' : 2.53, 'La' : 2.37,
'Ne' : 0.38, 'Ar' : 0.98, 'Kr' : 1.16, 'Xe' : 1.40, 'Rn' : 1.20, 'Cs' : 2.62, 'Fr' : 2.26,
'Mg' : 0.72, 'Ca' : 1.97, 'Sr' : 2.15, 'Ba' : 2.68, 'Ra' : 2.61, 'Sc' : 1.86, 'Y' : 1.80, 'Zr' : 1.75,
'Ti' : 1.48, 'V' : 1.33, 'Cr' : 1.28, 'Mn' : 1.27, 'Fe' : 1.25, 'Co' : 1.25, 'Ni' : 1.24, 'Cu' : 1.28, 'Zn' : 1.25, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
```

- Кулонівська взаємодія між електронами зводиться не лише до відштовхування між електронами, а і до ефекту екранування, що відбивається в ζ .
- Екранування набагато сильніше позначається саме на кінетичній енергії електронів, оскільки саме вона залежить квадратично від ефективного заряду ядра ζ , тоді як середня потенціальна енергія міжелектронної взаємодії $\langle V_{ee} \rangle = \frac{5}{8} \zeta$ залежить від нього лише лінійно.

Екранування

Ефективний заряд

$$\zeta_{\min} = Z - 5/16 = 1.6875$$

Стала екранування

$$\sigma = Z - \zeta_{\min} = 5/16 = 0.3125$$

Кожен з електронів частково «екранує» інший електрон від ядра, в результаті чого електрони притягуються до ядра слабше; це виражається в уявному зменшенні заряду ядра гелію, який дорівнює не 2, а ≈ 1.7 .

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

```
import sys, math
```

```
## CONST
```

```
# the  
bond
```

```
# co  
# "1  
cov_
```

```
'P'
```

```
'Ne':
```

```
'Mg':
```

```
'Ti':
```

```
'Se':
```

```
'Kr':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
'X':
```

```
covalen
```

```
atomic
```

```
House
```

```
: 0.77,
```

```
: 0.73,
```

```
: 0.75,
```

```
: 0.71,
```

```
: 0.99,
```

```
: 1.33,
```

```
: 0.30,
```

```
: 1.02,
```

```
: 0.27,
```

```
: 0.88,
```

```
: 1.02,
```

```
: 1.18,
```

```
: 1.38,
```

```
: 1.00,
```

```
: 0.75,
```

```
: 0.61,
```

```
: 0.64,
```

```
: 1.22,
```

```
: 1.22,
```

```
: 1.22,
```

```
: 1.22,
```

```
: 1.22,
```

```
: 1.22,
```

Ідея методу самоузгодженого поля полягає в тому, що взаємодія електрона з іншим електроном замінюється його взаємодією із усередненим полем, створюваним ядром та іншим електроном.

Для реалізації метода необхідні припущення:

- Кожен електрон характеризується своєю хвильовою функцією: ψ_1 та ψ_2 , відповідно, які нормовані $\int |\psi_1|^2 dV_1 = 1$, $\int |\psi_2|^2 dV_2 = 1$;
- Хвильова функція системи електронів задається у вигляді: $\Psi = \psi_1 \psi_2$;
- Рівняння методу виводяться на основі варіаційного принципу.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

```
import sys, math
```

```
## CONST
```

```
# the
```

```
bond
```

```
# co
```

```
# "1
```

```
cov_
```

```
'P'
```

```
'Ne':
```

```
'Mg':
```

```
'Ti':
```

```
'Se':
```

```
'Kr':
```

```
'X':
```

```
'O':
```

```
'N':
```

```
'C':
```

```
'H':
```

```
'F':
```

```
'Cl':
```

```
'Br':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

```
import sys, math
```

```
## CONST
```

```
# the  
bond
```

```
# co  
# "1  
cov_
```

```
'P': 0.99, 'S': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,  
'Ne': 0.99, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,  
'Mg': 0.73, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,  
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00
```

Ідея методу самоузгодженого поля полягає в тому, що взаємодія електрона з іншим електроном замінюється його взаємодією із усередненим полем, створюваним ядром та іншим електроном.

Енергія атома методом Хартрі $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$:

$$E = \int \psi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \psi_1 dV_1 + \int \psi_2^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_2} \right) \psi_2 dV_2 + \int \frac{|\psi_1|^2 |\psi_2|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \int \frac{|\psi_1|^2 |\psi_2|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2.$$

Метод Хартрі

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі

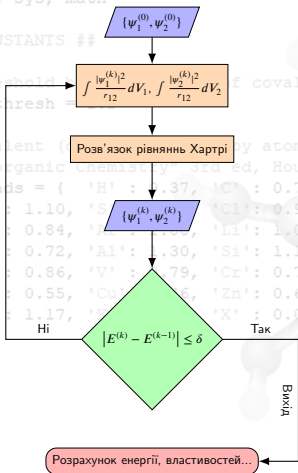
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold = 1e-6 # f covalent
bond_thresh = 1.0
```

```
# covalent (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry", Housecroft,
cov_radii = {
    'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.71, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33,
    'Na': 0.84, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.72,
    'Al': 0.30, 'Si': 1.18, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.73,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.56, 'Zn': 0.60, 'Ga': 0.62, 'Se': 1.17,
    'X': 0.00}
```

Продовження ітерацій



Ітераційна процедура була названа самоузгодженням, а тому метод Хартрі отримав назву методу самоузгодженого поля (SCF).

- На першому етапі необхідно задати набір деяких початкових функцій $\{\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}\}$ в **чисельному вигляді**. Можна вибрати функції можна обрати атомні орбіталі воднеподібного атома.
- Чим точніше вибрано початкові функції, тим менше буде ітерацій. Для зменшення циклів (можна взяти атомні воднеподібні орбіталі з урахуванням екранування).
- Розрахунки цим методом дають лише чисельні результати.

Недоліки методу Хартрі

```
import sys, math
```

```
## Оскільки, для отримання  $\Psi$ -функції системи необхідно перемножити орбіталі, а тому:
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

- не враховується принцип Паулі для електронів;

```
# covalent radii of elements in Angstroms
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, 1992
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71, 'P': 1.33, 'He': 0.30, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.75, 'Al': 0.38, 'Si': 0.35, 'S': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.48, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.22 }
```

Існує ненульова ймовірність знаходження електронів в одні і тій же точці простору, що неможливо для електронів з паралельними спінами. Для електронів з антипаралельними спінами все добре.

- не враховується кореляція в русі електронів завдяки кулонівському відштовхуванню.

Існує ненульова ймовірність знаходження електронів в одні і тій же точці простору, що неможливо завдяки їх кулонівському відштовхуванню. Не є добре для електронів з будь-якою орієнтацією спінів.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

$$\Psi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\xi}_1) & \psi_2(\vec{\xi}_1) \\ \psi_1(\vec{\xi}_2) & \psi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

Для реалізації метода необхідні припущення:

- Кожен електрон характеризується своєю хвильовою функцією: ψ_1 та ψ_2 , відповідно, які нормовані $\int |\psi_1|^2 dV_1 = 1$, $\int |\psi_2|^2 dV_2 = 1$;
- Рівняння методу виводиться на основі варіаційного принципу.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

$$\Psi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\xi}_1) & \psi_2(\vec{\xi}_1) \\ \psi_1(\vec{\xi}_2) & \psi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

Канонічні рівняння Хартрі-Фока (в атомній системі одиниць):

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \psi_1(\vec{\xi}_1) + \int \frac{|\psi_2(\vec{\xi}_2)|^2}{r_{12}} d(2) \cdot \psi_1(\vec{\xi}_1) - \int \frac{\psi_2(\vec{\xi}_2) \psi_1(\vec{\xi}_2)}{r_{12}} d(2) \cdot \psi_1(\vec{\xi}_1) &= \epsilon_1 \psi_1(\vec{\xi}_1), \\ \hat{h}_2 \psi_2(\vec{\xi}_2) + \int \frac{|\psi_1(\vec{\xi}_1)|^2}{r_{12}} d(1) \cdot \psi_2(\vec{\xi}_2) - \int \frac{\psi_1(\vec{\xi}_1) \psi_2(\vec{\xi}_1)}{r_{12}} d(1) \cdot \psi_2(\vec{\xi}_2) &= \epsilon_2 \psi_2(\vec{\xi}_2). \end{aligned}$$

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

$$\Psi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\xi}_1) & \psi_2(\vec{\xi}_1) \\ \psi_1(\vec{\xi}_2) & \psi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

Канонічні рівняння Хартрі-Фока (в атомній системі одиниць):

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.73, 'O' : 0.75, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.33, 'Br' : 1.33, 'He' : 0.30,
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.33, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.61, 'Co' : 0.64,
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22,
              'As' : 1.22, 'Se' : 1.17, 'Br' : 1.33, 'Kr' : 1.33, 'Xe' : 1.33, 'Rn' : 1.33 }
```

де $\hat{F} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}$ — оператор Фока (або фокіан),
 ϵ_1 та ϵ_2 — орбітальні енергії електронів.

З принципу Паулі випливає, що **електрони з одним і тим самим спіном просторово розділяються відштовхуючою обмінною взаємодією**, що є короткодійним ефектом, який діє спільно з далекодійною електростатичною або кулонівською силою.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

$$\Psi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\xi}_1) & \psi_2(\vec{\xi}_1) \\ \psi_1(\vec{\xi}_2) & \psi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

Енергія атома методом Хартрі-Фока $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$:

$$E = 2 \int \psi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \psi_1 d(1) + \int \frac{|\psi_1(1)|^2 |\psi_2(2)|^2}{r_{12}} d(1) d(2) - \int \frac{\psi_1(1) \psi_2(2) \psi_2(1) \psi_1(2)}{r_{12}} d(1) d(2) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - (J_{12} - K_{12}).$$

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

Для врахування принципу Паулі, В. Фок запропонував представити хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера:

$$\Psi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\xi}_1) & \psi_2(\vec{\xi}_1) \\ \psi_1(\vec{\xi}_2) & \psi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii and cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (covalent radii) atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" by Greenwood and Earnshaw, 1984
cov_radii = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
             'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
             'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Xe': 1.02,
```

Кулонівський інтеграл — це внесок електростатичної взаємодії між розподілами зарядів у повну енергію атома.

$$J_{12} = \int \frac{|\psi_1(1)|^2 |\psi_2(2)|^2}{r_{12}} d(1)d(2) - \text{кулонівський інтеграл.}$$

$$K_{12} = \int \frac{\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_2(1)\psi_1(2)}{r_{12}} d(1)d(2) - \text{обмінний інтеграл.}$$

Обмінний інтеграл частково **враховує електронну кореляцію між електронами, що мають однаковий спин**. Для електронів з протилежно напрямленими спінами обмінний інтергал дорівнює нулю. Для електронів з однаково напрямленими спінами він знижує повну енергію атома завдяки тому, що згідно принципу Паулі, такі електрони «тримаються» подалі один від одного.

Спочатку знаходження розв'язки рівнянь Хартрі–Фока проводилися за допомогою чисельних методів, а отримані орбіталі були наведені у вигляді таблиць радіальних функцій для різних значень r , в якості кутових залежностей брались сферичні гармоніки [Hartree D. R. The Calculation of Atomic Structures. Wiley, 1957].

У 1951 році Рутаан запропонував представляти орбіталі Хартрі-Фока

у вигляді лінійної комбінації $\psi = \sum_{s=1}^{\infty} c_s \chi_s$ повного набору відомих функцій χ_s , які називаються **базисними функціями**.

На практиці, зазвичай, обирають лише M базисних функцій χ_i :

$$\psi = \sum_{s=1}^M c_s \chi_s.$$

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі-Фока — ітераційна.

На практиці, зазвичай, обирають лише M базисних функцій χ_i :

$$\psi = \sum_{s=1}^M c_s \chi_s.$$

Рівняння Хартрі-Фока зводяться до системи s алгебраїчних секулярних рівнянь (рівняння Хартрі-Фока-Рутаана):

$$\sum_{s=1}^M c_{si}(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, M, \quad i = 1, 2.$$

де $F_{rs} = \int \chi_r^*(\vec{\xi}_i) \hat{F} \chi_s(\vec{\xi}_i) d(i)$ — елементи матриці Фока,

$$S_{rs} = \int \chi_r^*(\vec{\xi}_i) \chi_s(\vec{\xi}_i) d(i) \text{ — елементи матриці інтегралів перекривання.}$$

При відомих базисних функціях χ_s ітераційна процедура зводиться до підбору коефіцієнтів c_s , при яких енергія системи мінімізується.

Метод Хартрі-Фока

Орбіталі слейтерівського типу (STO)

В якості базисних функцій для розрахунків використовують орбіталі слейтерівського типу (STO), нормалізована форма яких має вигляд:

$$\chi_s = \frac{(2\zeta_s)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta_s r} \cdot \text{LinComb}(Y_{lm}(\theta, \psi)) .$$

covalent (or ionic) radii of atomic element (Angstroms) from

"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014

cov Slater J. C. Atomic Shielding Constants. // Phys. Rev. 1930. T. 36. C. 57—64

'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 0.99,
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00)

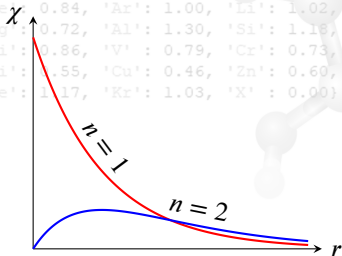
Орбітальна експонента ζ :

$$\zeta = \frac{Z - \sigma}{n}$$

де Z – заряд ядра,

σ – константа екранування,

n – ефективне квантове число.



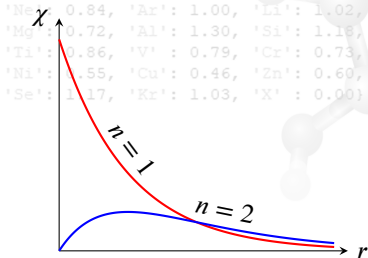
Метод Хартрі-Фока

Орбіталі слейтерівського типу (STO)

В якості базисних функцій для розрахунків використовують орбіталі слейтерівського типу (STO), нормалізована форма яких має вигляд:

$$\chi_s = \frac{(2\zeta_s)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta_s r} \cdot \text{LinComb}(Y_{lm}(\theta, \psi)).$$

covalent (or ionic) radii of atomic element (Angstroms) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov Slater J. C. Atomic Shielding Constants. // Phys. Rev. 1930. T. 36. C. 57—64
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'C' : 0.77,
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.33, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 1.00,
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.73, 'Fe' : 0.73, 'Co' : 0.73,
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00)



Радіальні частини STO не мають вузлів і задовольняють асимптотичній поведінці точної хвильової функції поблизу ядра та на великих відстанях від нього. При $l = n - 1$ STO переходить в АО воднеподібного атома.

Метод Хартрі-Фока

Атом гелію

Roetti C., Clementi E. Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from $Z = 2$ to

$Z = 54$. // J. Chem. Phys. 1974. T. 60. C. 4725—4729

1s-Орбітальну функцію атома гелію ψ можна представити як комбінацію двох 1s-орбіталей ($n = 1$) слейтерівського типу:

$$\psi = \pi^{-1/2} \sum_{s=1}^2 c_s \zeta_s^{3/2} e^{-\zeta_s r},$$

де $\zeta_1 = 1.45363$ і $\zeta_2 = 2.91093$.

Приклад ітераційної процедури (*Levine I. N.* Quantum Chemistry. 7th ed. Pearson, 2014. 714 p. ISBN 978-0321803450, Chapter 14, page 412, Example).

Отримані значення енергії основного стану парабелію:

а.о.е.	Метод ХФ	Експеримент
Енергія атома	-2.86	-2.90
Орбітальна 1s енергія	-0.92	-0.90

Орбіталі гаусового типу (GTO)

Про базиси *Слета Л. О., Іванов В. В.* Квантова хімія. X. : Фоліо, 2007. 443 с. ISBN

978-966-8319-93-8, Глава 14, §14.1 або *Levine I. N.* Quantum Chemistry. 7th ed. Pearson, 2014. 714 p.

ISBN 978-0321803450, Chapter 15, 15.4

- Для **атомних розрахунків** цілком достатньо використовувати в якості базисних функцій слейтерівські орбіталі (STO), параметри ζ цих орбіталей затабульовані.

[*Roetti C., Clementi E.* Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from $Z = 2$ to $Z = 54$. // *J. Chem. Phys.* 1974. Т. 60. С. 4725—4729]

- При проведенні **молекулярних розрахунків**, взяття інтегралів (елементи матриці Фока, та матриці перекриття) із-за наявності фактора $e^{-\zeta r}$ становить математичні труднощі.

В 1950 було запропоновано в якості базисних функцій використовувати орбіталі, в яких замість фактора $e^{-\zeta r}$ вводиться e^{-ar^2} , такі орбіталі називаються орбіталі гаусового типу GTO (gaussian-type orbitals).

[*Boys S. F.* Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. // *Proc. R. Soc.* 1950. Т. A200 (1063). С. 542—554]

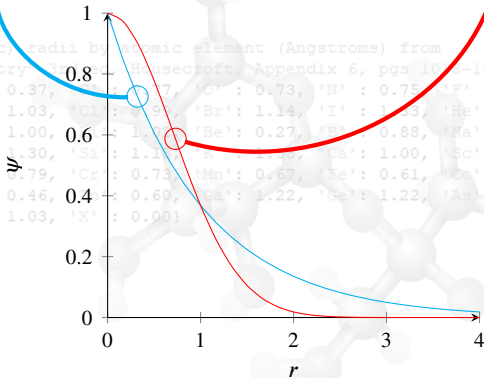
Базисні функції 1s-STO та 1s-GTO

$$\psi_{STO} = \left(\frac{\zeta}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta r}$$

STO

$$\psi_{GTO} = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

GTO



Недоліки GTO. Контрактація базису

- Поведінка GTO не схожа на справжню поведінка АО поблизу ядра, і швидко спадає на нескінченності (на відміну від STO).
- Якщо Взяти достатню кількість GTO, можна апроксимувати STO.

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, Appendix E, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Br' : 1.19, 'Kr' : 0.00 }
```

$$\text{STO} \approx \sum \text{GTO},$$

Набір GTO що апроксимують STO — називається **стисненням**, або **контрактацією** базису.

Базиси STO-NG, де N — число гаусових функцій (GTO), які **стискують** (контрактують) одну орбіталь STO називають **мінімальним базисом**. Під терміном **мінімальний базис** розуміють базисний набір, при якому **число базисних функцій атома визначається числом заповнених оболонок атома**.

Приклад контрактації STO-3G

$$\text{STO-3G} = c_1 \cdot \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} + c_2 \cdot \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} + c_3 \cdot \left(\frac{2\alpha_3}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2}$$

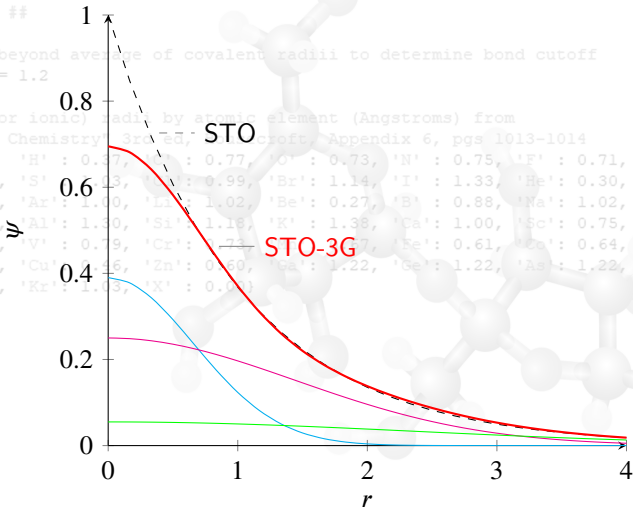
```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Cotton & Wilk, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
              'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
              'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
              'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
              'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 1.73, 'Mn': 1.57, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
              'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
              'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```



Розрахунок атома He в ORCA

inp-файл



```
import sys, math

! RHF SP

## Comments ##

%basis # minimal basis STO-6G
NewGTO He
S 6
1 0.6598456824E+02 0.9163596281E-02 (Angstroms) from
2 0.1209819836E+02 0.4936149294E-01
3 0.3384639924E+01 0.1685383049E+00
4 0.1162715163E+01 0.3705627997E+00
5 0.4515163224E+00 0.4164915298E+00
6 0.1859593559E+00 0.1303340841E+00
end
end

* xyz 0 1
He 0.00000 0.00000 0.00000
*

%output
Print[ P_Basis ] 2
Print[ P_MOs ] 1
end
```

Розрахунок атома He в ORCA

Базис STO-6G



25

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
Group 1 Type He : 6s contracted to 1s
```

```
pattern 6
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
%basis # minimal basis STO-6G
```

```
# NewGTO He
```

```
# S 6
```

```
co 1 0.6598456824E+02 0.9163596281E-02
```

```
2 0.1209819836E+02 0.4936149294E-01
```

```
3 0.3384639924E+01 0.1685383049E+00
```

```
4 0.1162715163E+01 0.3705627997E+00
```

```
5 0.4515163224E+00 0.4164915298E+00
```

```
6 0.1859593559E+00 0.1303340841E+00
```

```
end
```

```
end
```

$$\psi = c_1(1s)_{\text{CGTO}}$$

де

$$(1s)_{\text{STO}} \approx (1s)_{\text{CGTO}} =$$

$$= \sum_{i=1}^6 C_i(1s)_{\text{GTO}}(\alpha_i)$$

Результатом роботи програми має бути визначення коефіцієнту c_1 та розрахунок властивостей атому на його основі.

Розрахунок атома He в ORCA

Результат роботи ORCA



```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Атомні орбіталі (MOLECULAR ORBITALS)

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

ψ_{1s}

↓
0

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71,
  'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
  'Ne': 0.84, 'Ar': 0.98, 'Li': 1.02, 'Be': 0.42, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
  'Mg': 0.72, 'Al': 0.51, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
  'Ti': 0.86, 'V': 0.75, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
  'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
  'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

χ_{CGTO}

↓

-0.89502

← орбітальна енергія

2.00000

← заселеність орбіталі

0He 1s

1.000000

← c_{13}

В даному випадку одна 1s-орбіталь атому гелію представляється лише однією s-орбіталлю STO з коефіцієнтом $c_1 = 1$. Фактично, програмі навіть не довелось виконувати багато циклів ітерації (всього один цикл).

Розрахунок атома He в ORCA

Результат роботи ORCA



25

```
import sys, math
```

Енергії атома (TOTAL SCF ENERGY)

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

Total Energy      :          -2.84629209 Eh          -77.45155 eV

Components:
Nuclear Repulsion :          0.00000000 Eh          0.00000 eV
Electronic Energy  :          -2.84629209 Eh          -77.45155 eV
One Electron Energy:          -3.90254008 Eh          -106.19351 eV
Two Electron Energy:          1.05624798 Eh          28.74197 eV

Virial components:
Potential Energy   :          -5.70135990 Eh          -155.14189 eV
Kinetic Energy     :          2.85506780 Eh          77.69034 eV
Virial Ratio       :          1.99692627
```

Як видно, результати недостатньо точні. Покращити їх можна, вибравши інший базис <https://www.basissetexchange.org/>.

Приклад: розрахунок атома He Відео та Li Відео

Уточнення розрахунків

Вибір базису



```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bon
```

```
# c
```

```
# "
```

```
cov
```

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I' : 1.33, 'He': 0.30,  
'Na': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B' : 0.88, 'Ne': 1.02,  
'K' : 1.17, 'Ca': 1.00, 'Sc': 1.00, 'Ti': 1.00, 'V' : 1.00, 'Cr': 1.00, 'Mn': 1.00, 'Fe': 0.75,  
'Co': 0.75, 'Ni': 0.75, 'Cu': 0.75, 'Zn': 0.75, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00)
```

Використання однієї STO (мінімальний базис) в якості орбіталі — дає неточний результат. Кращі результати будуть якщо використати дві і більше STO для моделювання атомної орбіталі.

Базис, в якому атомна орбіталь моделюється двома STO називається двічі розчепленими (**double-zeta**):

$$\psi = c_1\chi(\zeta_1) + c_2\chi(\zeta_2),$$

де кожна STO χ задаються окремими GTO.

Уточнення розрахунків

double-zeta базис



Базис				Орбіталі	
				0	1
%basis				-0.91413	1.39986
NewGTO He				2.00000	0.00000
S 3				-----	-----
1	38.3549367370	0.0401838903	OHe 1s	0.592081	-1.149818
2	5.7689081479	0.2613913445	OHe 2s	0.513586	1.186959
3	1.2399407035	0.7930391578			
S 1					
1	0.2975781595	1.0600000000			
end					
end					

$$\psi_0 = 0.592081 \cdot \sum_{i=1}^3 C_i GTO(\alpha_i) + 0.513586 \cdot C_1 GTO(\alpha_1),$$

В результатах розрахунку з'являється ще одна орбіталь ψ_1 з коефіцієнтами -1.149818 та 1.186959 і орбітальною енергією 1.39986 , яка не заселена електронами і є артефактом вибору базису. Така орбіталь називається віртуальною і фізичного трактування при атомних розрахунках не має.

Уточнення розрахунків



```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
-----  
# total TOTAL SCF ENERGY average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond_thresh = 1.2
```

```
# c Total Energy (ionic) : radii by at-2.85516045 Eh (Angstroms) 1-77.69287 eV  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014  
cov Components: 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
'Nuclear Repulsion' : 1.03, 'Cl' : 0.00000000 Eh, 'I' : 1.33 0.00000 eV,  
'Electronic Energy' : 1.00, 'Li' : 1-2.85516045 Eh, 'B' : 0.8-77.69287 eV,  
'One Electron Energy' : 1.30, 'Si' : 1-3.88201183 Eh, 'Ca' : 1-105.63491 eV,  
'Two Electron Energy' : 1.79, 'Cr' : 0.1-02685138 Eh, 'Fe' : 0.6-27.94205 eV,  
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,  
'Virial components' : 1.03, 'X' : 0.00)  
Potential Energy : -5.71028066 Eh -155.38464 eV  
Kinetic Energy : 2.85512021 Eh 77.69177 eV  
Virial Ratio : 2.00001409
```

Чи є життя після Хартрі-Фока?

Врахування кореляції електронів

```
import sys, math
```

```
## Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. К. : Вища школа, 1975. 303 с., Глава V, §5
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

# covalent (atomic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" by S. L. Friess, 1962, pp. 102-103
cov_radii = {'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
             'Ne': 0.38, 'Ar': 0.71, 'Kr': 0.88, 'Xe': 1.08, 'Mg': 0.72,
             'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.64, 'Fe': 0.63,
             'Ni': 0.62, 'Cu': 0.61, 'Zn': 0.61, 'Ga': 0.61, 'Ge': 0.61,
             'Se': 0.61, 'Br': 0.61, 'Kr': 0.61, 'Xe': 0.61, 'Rn': 0.61,
             'X': 1.03, 'X': 0.00}
```

✚ Хвильова функція задана у вигляді детермінанту Слейтера враховує лише один тип у кореляції електронів, який пов'язаний з орієнтацією спінів (два електрона з однаковими спінами тримаються подалі один від одного, зменшуючи енергію взаємодії між ними).

✚ Для електронів з різнонапрямленими спінами такої кореляції немає, оскільки обмінний інтеграл дорівнює нулю. Тому для парагелію допускається, що рух кожного з електронів відбувається незалежно від іншого.

✚ Якби рух електронів був скорелюваний таким чином, щоб вони рідше підходили близько один до одного, це зменшило б кулонівське відштовхування між ними і знизило б енергію.

Чи є життя після Хартрі-Фока?

Врахування кореляції електронів

```
import sys, math
```

```
## Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. К. : Вища школа, 1975. 303 с., Глава V, §5
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

Хіллераас вибрав функцію основного стану парагелію вигляді:

```
# covalent (or ionic) radii by  $\Psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)(1 - ar_{12})$  from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.73, 'O': 0.75, 'F': 0.71,
              'Si': 1.10, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Ag': 0.90,
              'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
              'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
              'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22,
              'Se': 1.17, 'Kr': 1.13, 'Xe': 0.00 }
```

де параметр a який можна підібрати варіаційними методами і який враховує кореляцію (при $a = 0$ кореляції нема).

Розрахунок Хіллераас дав: $\zeta = 1.849$, $= 0.364$. Повна енергія при використанні функції дорівнює -2.891 а.о.е., тобто відрізняється від експериментальної лише на 0.3 %.

Література I



Boys S. F. — Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. — // Proc. R. Soc. — 1950. — T. A200 (1063). — C. 542—554. — DOI: 110.1098/rspa.1950.0036.



Hartree D. R. — The Calculation of Atomic Structures. — Wiley, 1957.



Levine I. N. — Quantum Chemistry. — 7th ed. — Pearson, 2014. — 714 p. — ISBN 978-0321803450.



Roetti C., Clementi E. — Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from $Z = 2$ to $Z = 54$. — // J. Chem. Phys. — 1974. — T. 60. — C. 4725—4729. — DOI: 10.1063/1.1680973. — URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1680973>.



Slater J. C. — Atomic Shielding Constants. — // Phys. Rev. — 1930. — T. 36. — C. 57—64. — DOI: 10.1103/PhysRev.36.57. — URL: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.36.57>.

Література II

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```



Слета Л. О., Іванов В. В. — Квантова хімія. — Х. : Фоліо, 2007. — 443 с. — ISBN 978-966-8319-93-8.

```
# covalent (or ionic) radii by atomic weight (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 4rd ed, Housecroft, pgs 1013-1014
```



Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. — Химическая связь. — К. : Вища школа, 1975. — 303 с.

```
cov_rad = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
            'P': 0.84, 'S': 1.00, 'Si': 1.02, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
            'Ne': 0.84, 'Al': 1.30, 'I': 1.16, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
            'Mg': 0.72, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
            'Ti': 0.86, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
            'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```