

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which atoms are considered bonded  
bond_thresh = 1.2
```

Рівняння Хартрі-Фока

Лекції з квантової хімії

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014  
cov_rads = { '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' : 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' : 0.67, '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}
```

Пономаренко С. М.

П. А. М. Дірак

1928, релятивістське рівняння руху електрона (ферміонів)

```
import sys, math
```



$$i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu\psi - mc\psi = 0$$

«Нарешті, основні фізичні закони необхідні для побудови математичної теорії здебільшого фізики і всієї хімії, повністю відомі, і єдина складність полягає в тому, що в результаті застосування цих законів ми приходимо до дуже складних для розв'язання рівнянь»

Dirac P.A.M. Quantum Mechanics of Many Electron Systems // Proceedings of the Royal Society A123 (1929): 713.

Гамільтоніан електронної підсистеми системи

```

import sys, math

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \dots =$$

## CONSTANTS ##
# threshold beyond average valence radius to determine N_eff
bond_thresh = 1.2

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{\alpha}^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_{\alpha}}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j,j \neq i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} +$$

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Houbenow et al., pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.72, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 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, 'Ti' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.85,
    'V' : 0.86, 'Cr' : 0.73, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}

$$+ \hat{\epsilon}_{Orb-Spin} + \hat{\epsilon}_{Spin-Spin} + \hat{\epsilon}_{Orb-Orb},$$


```

Задача

Необхідно розв'язати електронне рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}_e \Phi(\vec{\xi}) = E_e(\vec{R}) \Phi(\vec{\xi})$$

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
```

знайшовши хвильову функцію всіх N_e електронів, що у нас ϵ , і
їх енергію в полі ядер. Хвильова функція у нас залежить

- від $3N_e$ просторових змінних $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$, що
описують стан кожного електрона в просторі;
 - від N_e ступенів свободи, що описують орієнтацію спінів
електронів в просторі $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N_e})$.
- Спінові змінні відрізняються від просторових тим, що вони відсутні в
електронному гамільтоніані, тобто ніякого вкладу в енергію в нашому
наближенні вони не вносять.

В підсумку ми маємо $4N_e$ ступенів свободи:

$$\vec{\xi} = (\underbrace{\vec{r}_1, \sigma_1}_{\xi_1}, \underbrace{\vec{r}_2, \sigma_2}_{\xi_2}, \dots, \underbrace{\vec{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}}_{\xi_{N_e}})$$

Принцип Паулі

сформульовано Вольфгангом Паулі 1925 року

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold for bond length
# covalent radius
# atomic number
# Householder's matrix
# covar
# "In
cov_r
'P'
'Ne
'Mg
'Ti
'Ni
'Se
```



Система частинок з напівцілыми спінами, — система ферміонів, — має описуватися хвильовою функцією, яка змінює знак при перестановці координат і спінових змінних будь-якої пари. Під перестановкою місцями розуміють «обмін» як просторовими, так і спіновими змінними будь-яких двох частинок. Тобто функція має бути **антисиметричною** по відношенню до перестановки місцями двох довільних електронів, наприклад i -го і j -го:

$$\begin{aligned}\Phi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_{N_e}) &= \\ &= -\Phi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_{N_e})\end{aligned}$$

Система невзаємодіючих частинок

Представлення Хартрі

Якби електронний гамільтоніан мав вигляд (без ~~imp~~ електрон-електронної взаємодії):

```
## CONSTANTS ##
```

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z\alpha}{r_i} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i,$$

```
# threshold beyond which no overlap is considered
bond_thresh = 1.2
```

covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
"Trends in Covalent Bond Lengths and Radii" by R. K. Nesbet
cov_rads = {
 'H': 0.37, 'He': 0.71, 'Li': 0.77, 'Be': 0.73, 'B': 0.75, 'C': 0.71,
 'N': 0.75, 'O': 0.71, 'F': 0.71, 'Ne': 0.30,
 'Ar': 1.00, 'Mg': 0.84, 'Al': 1.02, 'Si': 0.99, 'P': 0.88, 'S': 1.02,
 'Cl': 1.14, 'K': 0.88, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.88, 'Ga': 0.61, 'Co': 0.64,
 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ge': 0.62, 'As': 1.22,
 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}

$$\Phi(\vec{\xi}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\vec{\xi}_i),$$

Представлення багатоелектронної хвильової функції виражається через добуток одноелектронних називається представленням Хартрі.

Не враховується симетрія хвильової функції \Rightarrow суперечить принципу Паулі

Хвильова функція невзаємодіючих частинок

Орбіталі

Одноелектронна функція називається **спін-орбіталлю**, оскільки вона залежить як від спінових змінних σ так і від просторових координат \vec{r} .

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

$$\varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i),$$

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

```
# "Handbook of Chemistry", 21st ed., Hulet, 1991, p. 1013-1014
```

Так як гамільтоніан не враховує спін-орбітальну взаємодію, то спін-орбіталь в свою чергу можна представити у вигляді добутку координатної та спінової функцій:

$$\varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) = \phi_i(\vec{r}_i) \gamma_i(\sigma_i), \quad \text{де } \gamma = \alpha (\text{ або } \uparrow), \beta (\text{ або } \downarrow)$$

Координатна функція $\phi_i(\vec{r}_i)$ називається **орбіталлю**.

Кожна спін-орбіталь нормована на одиницю

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^*(\vec{r}_i, \sigma_i) \varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) dx_i dy_i dz_i d\sigma_i = 1$$

Хвильова функція невзаємодіючих частинок

Орбіталі

Одноелектронна функція називається **спін-орбіталлю**, оскільки вона залежить як від спінових змінних σ так і від просторових координат \vec{r} .

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

$$\varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i),$$

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

```
# "Trends in Organic Chemistry", 3rd ed., Heyd, J., Wilen, S., Mander, J., Wiley, 1994.
```

```
cov_radii = { "H": 0.8, "Li": 1.0, "Be": 0.7, "B": 0.88, "C": 1.02,
```

```
"N": 0.84, "Ar": 1.00, "F": 0.75, "Ne": 0.88, "O": 0.61, "S": 0.75,
```

```
"P": 0.86, "Cl": 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 }
```

$$\varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) = \phi_i(\vec{r}_i) \gamma_i(\sigma_i), \quad \text{де } \gamma = \alpha (\text{ або } \uparrow), \beta (\text{ або } \downarrow)$$

Координатна функція $\phi_i(\vec{r}_i)$ називається **орбіталлю**.

Для спінових частин

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = \int \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma) d\sigma = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \int \alpha^*(\sigma) \beta(\sigma) d\sigma = 0.$$

Детермінант Слейтера

У випадку N_e невзаємодіючих частинок:

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} =$$

```
# threshold beyond average of covalent radius to determine bond cutoff
bond_th |  $\varphi_1(\vec{\xi}_1)$   $\varphi_1(\vec{\xi}_2)$  ...  $\varphi_1(\vec{\xi}_{N_e})$  |
```

$$= \begin{vmatrix} \varphi_2(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{\xi}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{\xi}_1) & \varphi_N(\vec{\xi}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{\xi}_{N_e}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{\vec{k}} (-1)^{p(\vec{k})} \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\vec{\xi}_i),$$

де $k = \{k_1, k_2, \dots, k_{N_e}\}$ — набір перестановок, а $p(k)$ — парність цих перестановок (+1 — для парних, -1 — для непарних).

Принцип заборони Паулі

Одну орбіталь можуть займати не більш як два електрони з анти-паралельними спінами.

Варіаційний принцип

$$\text{Енергія системи в в квантовій механіці} \quad E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

```
import sys, math
```

Енергія системи — функціонал від функції стану Φ системи!

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

Варіаційний принцип

Справжні функції, які описують систему отримують є розв'язками диференціальних рівнянь, які можна отримати із умови мінімуму функціоналу енергії.

Разом з варіацією умови нормування $\delta \int \Phi^* \Phi d\xi = 0$ (метод невизначених множників Лагранжа)

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

варіація функціоналу енергії дає нам рівняння Шредінгера.

Варіаційний принцип

$$\text{Енергія системи в в квантовій механіці} \quad E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

```
import sys, math
```

Енергія системи — функціонал від функції стану Φ системи!

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

Варіаційний принцип

Справжні функції, які описують систему отримують є розв'язками диференціальних рівнянь, які можна отримати із умови мінімуму функціоналу енергії.

Якщо на хвильову функцію не накладати жодних умов (крім умови нормування) — варіаційний принцип еквівалентний розв'язуванню рівняння Шредінгера.

Одноелектронне наближення

Одноелектронне наближення

```
import sys, math
```

Квантову систему наблизено можна описати

як систему окремих **незалежних електронів**.

Кожен електрон рухається потенціальному по-

лі ядер і усередненому полі інших електронів.

"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 101

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.7,
```

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
```

```
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Mg' : 1.02, 'Be' : 0.74, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

```
'Al' : 0.92, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
```

```
'Ti' : 0.88, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
```

```
'Ni' : 0.85, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'In' : 1.22,
```

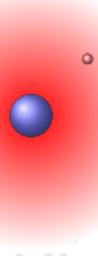
```
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.0}
```

Плюси цієї моделі:

Кожен електрон описується своєю орбітalloю.

Хвильову функцію системи електронів можна описати як функцію незалежних частинок — у вигляді **одного** єдиного детермінанту Слейтера.

Рівняння для орбіталей можна знайти з варіаційного принципу.



Варіаційний теорема

Варіаційна теорема

```
import sys, math
```

При довільному виборі хвильової функції $\tilde{\Phi}$ середнє значення енергії E завжди буде обмеженим знизу то- чним значенням енергії відповідного стаціонарного стану E_0 .

```
## CONSTANTS
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_t = 1.15
# covalent (or ionic) radii by atom element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry", 3rd ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = {'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': 1.13, 'P': 0.90, 'S': 0.75}
```

Енергія обчислена за наближеною функцією $\tilde{\Phi}$ буде оцінкою зверху для точного значення енергії основного стану системи:

$$E_{\min} \geq E_0$$

Енергія системи, знайдена в одноелектронному наближенні буде більше точного значення енергії основного стану системи.

Правила Слейтера

Без виведення

```
import sys, math
```

Середнє значення одночастинкового оператора $\hat{A} = \sum_{l=1}^{N_e} \hat{a}_l$.

```
## CONSTANTS ##
```

Діагональний елемент:

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

```
# covalent (or ionic) radii (atomic radius (Angstrom) from "Inorganic Chemistry" by J. S. Goss, 1998, p. 1014)
cov_rads = { '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' : 1.00,
```

дорівнює сумі діагональних елементів спін-орбіталей функцій з набору, на якому побудований детермінант Слейтера.

В скороченому вигляді

$$\left\langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) | \hat{a} | \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \right\rangle = \langle i | \hat{a} | j \rangle$$

Правила Слейтера

Без виведення

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
```

Середнє значення двочастинкового оператора $\hat{B} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \hat{b}_{ij}$.

Діагональний елемент:

```
# to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\langle \Phi_n | \hat{B} | \Phi_n \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left(\langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') | \hat{b}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') | \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') \rangle + \langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') | \hat{b}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') | \varphi_{k_j}(\vec{\xi}) \varphi_{k_i}(\vec{\xi}') \rangle \right)$$

В скороченому вигляді

$$\langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') | \hat{b}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') | \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') \rangle - \langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') | \hat{b}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') | \varphi_{k_j}(\vec{\xi}) \varphi_{k_i}(\vec{\xi}') \rangle = \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle$$

Рівняння Хартрі-Фока

Що будемо варіювати?

Гамільтоніан

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond thresh = 1.2
# cov rads = { 'H': 0.37, 'He': 0.77, 'Li': 0.73, 'Be': 0.75, 'B': 0.71,
# 'C': 1.10, 'N': 1.03, 'O': 0.75, 'F': 0.30, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Mg': 1.02, 'Si': 0.77, 'P': 0.75, 'S': 1.02, 'Cl': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'V': 1.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.1, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} h_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$$

Обираємо одноелектронне (однодетермінантне) наближення:

$$\Phi_e \approx \Phi_0 = \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}.$$

Записуємо функціонал енергії і використаємо правила

Слейтера:

$$E[\Phi_0] = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle i | \hat{h}_i | i \rangle_{\vec{\xi}} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left(\left\langle ij \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ij \right\rangle_{\vec{\xi}, \vec{\xi}'} - \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ji \right\rangle_{\vec{\xi}, \vec{\xi}'} \right)$$

Рівняння Хартрі-Фока

Одночастинковий та двочастинкові інтеграли

Одночастинковий інтеграл $h_i = \int \varphi_i(\vec{\xi}_i) \hat{h}_i \varphi_i(\vec{\xi}_i) d\vec{\xi}$

```
import sys, math
```

Кулонівський інтеграл

```
## CONSTANTS ##
```

$$J_{ij} = \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ij \right\rangle_{\vec{\xi}, \vec{\xi}'} = \iint \varphi_i(\vec{\xi}) \varphi_j(\vec{\xi}') \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(\vec{\xi}') \varphi_j(\vec{\xi}') d\vec{\xi} d\vec{\xi}',$$

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

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

Обмінний інтеграл

```
'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, 'B' : 0.27, 'B*' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Zn' : 1.00, 'S' : 1.18, 'Al' : 1.18, 'Sc' : 1.00, 'Ca' : 0.75,
```

```
'Ti' : 0.72, 'V' : 1.00, 'Cr' : 0.99, 'Fe' : 1.00, 'Mn' : 0.99, 'Co' : 0.99,
```

```
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.72, 'Zn' : 0.70, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 0.72, 'As' : 1.22,
```

```
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00)
```

$$E[\Phi_0] = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}).$$

Рівняння Хартрі-Фока

Процедура варіювання

```
import sys, math
Phi_0 + delta_k Phi_0 = 1 / sqrt(N_e!) det{varphi_1, varphi_2, ..., varphi_k + delta_varphi_k, ..., varphi_{N_e}}
## CONSTANTS ##
# threshold beyond average coordination number to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
delta_E[Phi_0] = <delta_k Phi_0 | H_e | Phi_0> - <Phi_0 | H_e | Phi_0> + ...
```

Але однієї варіації енергії нам не достатньо, тому треба накласти додаткові умови на наші спін-орбіталі, а саме вимогу ортогональності:

$$\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \epsilon_{ij} (\langle i | j \rangle - \delta_{ij}),$$

де ϵ_{ij} — невизначені множники Лагранжа:

$$\delta_k L = \sum_{j=i}^{N_e} \epsilon_{kj} \langle \delta k | j \rangle = 0,$$

Рівняння Хартрі-Фока

```

import sys, math
## constants
# threshold beyond which covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pages 103-104
cov_rads = { '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,
    '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' : 0.48, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.22, 'Kr' : 1.22 }
# calculate sum of squares of differences between observed and calculated values
def rmsd(observed, calculated):
    return math.sqrt(sum([(o - c)**2 for o, c in zip(observed, calculated)]))

# calculate total energy of system
def total_energy():
    # calculate Hartree-Fock energy
    #  $\langle \delta k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \langle \delta k j | \frac{1}{r} | kj \rangle - \langle \delta k j | \frac{1}{r} | jk \rangle \right) - \sum_{k=1}^{N_e} \varepsilon_{kj} \langle \delta k | j \rangle = 0$ 
    # Винесемо  $\langle \delta k | = \int \delta \varphi_k d\vec{\xi}_2$  за дужки і отримаємо:
    #  $\hat{h} \varphi_k(\vec{\xi}) + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \langle j | \frac{1}{r} | kj \rangle_{\vec{\xi}} - \langle j | \frac{1}{r} | jk \rangle_{\vec{\xi}'} \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \sum_{j=i}^{N_e} \varepsilon_{kj} \varphi_j(\vec{\xi}).$ 
    pass

```

Кулонівський оператор

$$\hat{J}_j \varphi_k(\vec{\xi}) = \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| kj \right\rangle_{\vec{\xi}'} = \left(\int \varphi_j(\vec{\xi}') \frac{1}{r} \varphi_j(\vec{\xi}') d\vec{\xi}' \right) \cdot \phi_k(\vec{\xi}).$$

Рівняння Хартрі-Фока

```

import sys, math
## constants
# threshold beyond which covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 103-104
cov_rads = { '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,
              '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' : 0.48, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22 }
# N_e = number of electrons in atom
N_e = 2
# calculate  $\langle \delta k | \hat{h} | k \rangle$ 
h_phi_k = sum([cov_rads[i] * i * N_e for i in cov_rads])
# calculate  $\sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \left\langle \delta k j \left| \frac{1}{r} \right| k j \right\rangle - \left\langle \delta k j \left| \frac{1}{r} \right| j k \right\rangle \right)$ 
sum_1 = sum([cov_rads[j] * j * N_e for j in cov_rads if j != k])
# calculate  $\sum_{k=1}^{N_e} \varepsilon_{kj} \langle \delta k | j \rangle$ 
sum_2 = sum([cov_rads[k] * N_e for k in cov_rads])
# calculate  $\hat{h} \varphi_k(\vec{\xi}) + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| k j \right\rangle_{\vec{\xi}} - \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| j k \right\rangle_{\vec{\xi}'} \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \sum_{j=i}^{N_e} \varepsilon_{kj} \varphi_j(\vec{\xi})$ 
sum_3 = sum_1 - sum_2
# Винесемо  $\langle \delta k |$  за дужки і отримаємо:
# 
$$\hat{h} \varphi_k(\vec{\xi}) + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| k j \right\rangle_{\vec{\xi}} - \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| j k \right\rangle_{\vec{\xi}'} \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \sum_{j=i}^{N_e} \varepsilon_{kj} \varphi_j(\vec{\xi}).$$


```

Обмінний оператор

$$\hat{K}_j \varphi_k(\vec{\xi}) = \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| j k \right\rangle_{\vec{\xi}'} = \left(\int \varphi_j(\vec{\xi}') \frac{1}{r} \varphi_k(\vec{\xi}') d\vec{\xi}' \right) \cdot \phi_j(\vec{\xi}).$$

Рівняння Хартрі-Фока

$$\text{import sys, } \hat{h}\varphi_k(\vec{\xi}) + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left(J_j(\vec{\xi}') - K_j(\vec{\xi}') \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \sum_{j=i}^{N_e} \varepsilon_{kj} \varphi_j(\vec{\xi}).$$

Використаємо той факт, що за допомогою унітарного перетворення всередині набору функцій $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}$, ми можемо діагоналізувати матрицю ε_{kj} при цьому не зіпсувавши ліву частину рівняння. А значить в правій частині буде стояти тільки $\varepsilon_{kk} \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$.

$$\left(\hat{h} + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left(\hat{J}_j(\vec{\xi}') - \hat{K}_j(\vec{\xi}') \right) \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{\xi}).$$

Рівняння Хартрі-Фока

Канонічний вигляд рівнянь Хартрі-Фока

```

import sys, math
## CONSTANTS ##  $\sum_{j=1, j \neq k}^{N_e}$ 
# threshold beyond average of 1/radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.05

$$\left( \hat{h} + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_k(\vec{\xi}) \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{\xi}), \quad k = 1, \dots, N_e$$

# cov_rads (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., p. 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.02, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Ne' : 0.84, 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.90, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.59, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}

$$\hat{F}_k \varphi_k(\vec{\xi}) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{\xi}),$$


```

Рівняння Хартрі-Фока — одне из головних рівнянь квантової хімії!

Рівняння Хартрі-Фока

Фізичний смисл отриманих рівнянь

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
```

$$\hat{F}_k \varphi_k(\vec{\xi}) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{\xi}),$$

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_rads — фокіан (оператор Фока).
```

Наближення Хартрі-Фока зводиться до апроксимації точного електронного гамільтоніана \hat{H} сумою одноелектронних операторів операторів Фока:

$$\hat{H}_e \rightarrow \hat{\tilde{H}}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{F}_i = \sum_{i=1}^{N_e} (\hat{h}_i + \hat{V}_i),$$

де оператори \hat{V}_i визначаються середнім електростатичним полем, яке діє на кожен електрон з боку всіх інших електронів системи.

Це додаткове поле є самоузгодженим, тобто змінюється при зміні стану електрона, що знаходиться в цьому полі.

Рівняння Хартрі-Фока

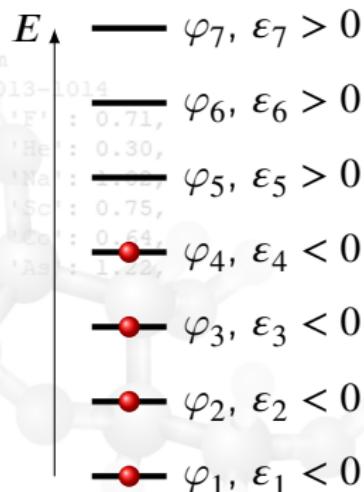
Канонічні орбіталі. Віртуальні орбіталі. Aufbau принцип

Канонічні орбіталі

Орбіталі, одержувані при розв'язку рівнянь Хартрі-Фока називають канонічними.

Число розв'язків рівнянь Хартрі-Фока в загальному випадку нескінченно велике.

В якості спін-орбіталей, що займають електронами, зазвичай вибирають N розв'язків канонічних рівнянь Хартрі-Фока, що відповідають найменшим енергій орбіталей і з них будується детермінант Слейтера. Всі інші орбіталі, які виявилися незайнятими — називають **віртуальними орбіталями**.



Рівняння Хартрі-Фока

Канонічні орбіталі. Віртуальні орбіталі. Aufbau принцип

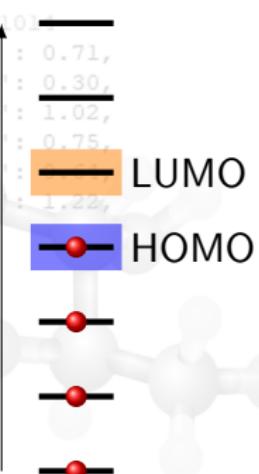
Канонічні орбіталі

Орбіталі, одержувані при розв'язку рівнянь Хартрі-Фока називають канонічними.

```
bond_thresh = 1.2
```

Орбіタル, яка серед заповнених в основному стані має найбільшу енергію позначається абревіатурою ВЗМО (вища зайнята молекулярна орбіталь) або частіше англійською абревіатурою HOMO (highest occupied molecular orbital).

Наступна по енергії орбітель називається НВМО (нижча вакантна молекулярна орбітель) або LUMO (lowest unoccupied molecular orbital — нижча незаповнена молекулярна орбітель).



Розподіл електронної густини

Розв'язок електронного рівняння Шредінгера Φ згідно інтерпретації Борна

```
## CONSTANTS ##
```

$$dW = \Phi^*(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_e}) \Phi^*(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_e}) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e}.$$

threshold beyond which we ignore terms
bond_thresh = 1.2

є імовірністю одночасного знаходження першого електрона в елементі $d\xi_1$ координатно-спінового простору, другого — в елементі $d\xi_2$ і т. д. Для прикладних задач цікаво розподіл електронної густини в **тривимірному просторі** що визначає різноманітні властивості системи і який можна **визначити експериментально** — наприклад методом електронографії.

$$\rho(\vec{r}) = N_e \int |\Phi|^2 d\sigma_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e}, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N_e$$

Розподіл електронної густини

```
import sys, math
## CONSTANTS
rho(r) = N_e ∫ |Φ|^2 dσ_1 dξ_2 ... dξ_{N_e}, ∫ ρ(r) d̄r_1 = N_e
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_threshold = 1.2
```

cov_rads = { atom: radius (Å) from
"Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.77, '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': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
 'Ni': 0.65, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}

електронна густина

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i|^2,$$

ϕ_i — орбіталі.

Теорема Купманса

Сумарна орбітальних енергій і повна енергія системи

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond which average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.0
# covalent (orion) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'B': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.00, 'Be': 0.27, 'O2': 0.88, 'Na': 1.00,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Be': 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}.
```

$$\varepsilon_k = \langle k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj}),$$

де J_{kj} та K_{kj} — кулонівський та обмінний інтеграли.

Теорема Купманса

Сумарна орбітальних енергій і повна енергія системи

```
import sys, math
```

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

$$\varepsilon_k = \langle k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj}),$$

де J_{kj} та K_{kj} — кулонівський та обмінний інтеграли.

Хартрі-Фоківська енергія системи:

```
# Hartree-Fock energy equation from 3rd edition of Pople's "Molecular Orbital Theory" Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = {'H': 0.37, 'He': 0.77, 'Li': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
            'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Ne': 0.30,
            'Ne': 0.84, 'Ar': 1.02, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'N': 0.88, 'Na': 1.02,
            'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.38, 'P': 1.00, 'S': 0.75,
            'Ti': 0.86, 'V': 0.72, 'Cr': 0.67, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'O': 0.64,
            'Ni': 0.55, 'Cu': 0.65, 'Zn': 0.60, 'Ga': 0.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
            'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

$$E = \sum_{k=1}^{N_e} \langle k | \hat{h} | k \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj}).$$

$$\sum_{k=1}^{N_e} \varepsilon_k = E + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj}).$$

Теорема Купманса

Сумарна орбітальних енергій і повна енергія системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
 $\varepsilon_k = \langle k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj}),$ 
# threshold beyond average of covalent radii determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

де J_{kj} та K_{kj} — кулонівський та обмінний інтеграли.

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.02, 'Cl': 0.99, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 0.02, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.15, 'Si': 1.18, 'K': 1.54, 'Ca': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.73, 'Cr': 0.73, 'Fe': 0.73, 'Mn': 0.73, 'Zn': 0.60, 'Cu': 0.46, 'Ag': 0.61, 'Au': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

$$\sum_{k=1}^{N_e} \varepsilon_k = E + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj}).$$

Орбітальна енергія ε_k — це енергія k -го електрона в полі ядер і інших електронів, і в ній входить енергія взаємодії (кулонівська і обмінна) цього k -го електрона з усіма іншими. І коли ми складаємо орбітальні енергії, виходить, що всі ці електрон-електронні взаємодії ми враховуємо двічі, що і дає різницю з повною електронною енергією.

Теорема Купманса

```

import sys, math
## CONSTANTS ##

$$\varepsilon_k = \langle k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj}),$$

# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_coff = 1.5
де  $J_{kj}$  та  $K_{kj}$  — кулонівський та обмінний інтеграли.

```

Нехай ми швидко позбулися одного з електронів в системі (з номером k), та так швидко, що електронна структура, що залишилась, **не встигла відрелаксувати**, і всі електрони так і залишився (тимчасово) сидіти на своїх місцях.

Порахуємо енергію, яку нам необхідно затратити на подібний процес (**процес іонізації**). Цю величину позначимо как IP (ionization potential):

$$IP = E_{N_e-1} - E_{N_e}.$$

Теорема Купманса

Потенціал іонізації

```

import sys, math
## CONSTANTS ##
E_Ne = sum([N_e * (i | h | i) - 1/2 * sum([sum([N_e * (J_ij - K_ij) for j in range(N_e) if j != i] for i in range(N_e)) for N_e in range(1, Ne + 1)]), bond_thresh = 1.2
# threshold beyond average covalent radius (in Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" by David Ball, p. 106
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'O' : 0.77, '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, 'i ≠ k' : 1.02, 'Be' : 0.57, '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' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.62, 'Ga' : 0.72, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}

```

$\text{IP} = E_{N_e-1} - E_{N_e} = -\varepsilon_k$

Теорема Купманса

Потенціал іонізації k -го електрона — це його канонічна орбітальна енергія зі знаком мінус.

Теорема Купманса

Швидке приєднання додаткового електрона організувати досить складно, зазвичай електронна оболонка встигає пристосуватися до поповнення. Представимо можливість такої оцінки.

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

Посадимо електрон на l -ту оболонку

$$\begin{aligned} \text{# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from} \\ \text{# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 10-1014} \\ \text{cov_rad} = \{ \text{'H': 0.37, 'He': 0.53, 'Li': 0.77, 'Be': 0.75, 'B': 0.71,} \\ \text{'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.69, 'Ne': 0.70, 'Mg': 0.72, 'Al': 0.73, 'Si': 0.75,} \\ \text{'P': 0.77, 'S': 0.79, 'Cl': 0.73, 'Ar': 0.88, 'K': 1.02, 'Ca': 1.02, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,} \\ \text{'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00} \} \\ E_{N_e+1} = E_{N_e} + \langle l | \hat{h} | l \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} (J_{il} - K_{il}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) = \\ = E_{N_e} + \sum_{j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) = E_{N_e} + \varepsilon_l. \end{aligned}$$

Енергія приєднання електрона, або **спорідненість до електротрона EA** (electronic affinity) виражається як:

$$EA = E_{N_e+1} - E_{N_e} = \varepsilon_l$$

Теорема Купманса

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Енергія приєднання електрона, або **спорідненість до електротрона EA** (electronic affinity) виражається як:

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., House of C, Appendix 6, pgs 1013-1014  
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 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' : 0.55, 'V' : 0.46, 'Zr' : 0.60, 'Nb' : 1.22, 'Ta' : 1.22, 'Hf' : 1.22  
    'Se' : 1.17, 'Te' : 1.13, 'X' : 0.00}
```

$$EA = E_{N_e+1} - E_{N_e} = \varepsilon_l$$

На відміну від IP —процес приєднання електрона системою повинен бути добровільним, молекула повинна «заплатити» нам за нову придбану енергією, тому, якщо все добре $EA < 0$.

Методи Хартрі-Фока

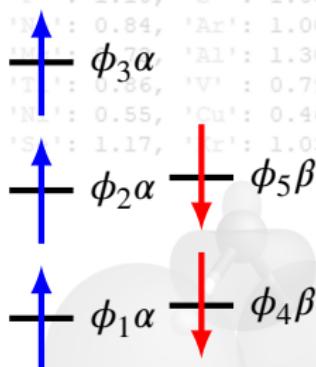
Необмежений по спіну метод Хартрі-Фока (UHF)

```
import sys, math
```

UHF

Якщо електрони в атомі з різними спінами займають різні орбіталі — варіант методу називається **не обмеженим по спіну методом Хартрі-Фока** (Unrestricted Hartree-Fock Method).

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'I' : 1.14, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'Ca' : 1.38, 'Sc' : 0.75,
    'Mg' : 0.66, '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, 'Br' : 1.03, 'X' : 0.00}
```



$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \det \{ \phi_1 \alpha, \phi_2 \alpha, \dots, \phi_{N_\alpha+1} \beta, \dots, \phi_N \beta \}$$

$$\hat{F}^{(\alpha)} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\alpha} (J_j - K_j) + \sum_{j=N_\alpha+1}^N J_j.$$

$$\hat{F}^{(\beta)} = \hat{h} + \sum_{j=N_\alpha+1}^N (J_j - K_j) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} J_j.$$

Методи Хартрі-Фока

Обмежений метод Хартрі-Фока (RHF)

```
import sys, math
```

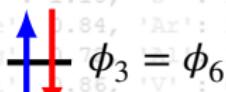
RHF

Якщо електрони в атомі з різними спінами попарно займають однакову орбіталь (замкнена електронна оболонка) — детермінант Слейтера описує синглетний стан системи, а варіант називається обмеженим методом Хартрі-Фока (Restricted Hartree-Fock Method).

This script was written by Andrew Ladd (andrew.ladd@utoronto.ca)

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

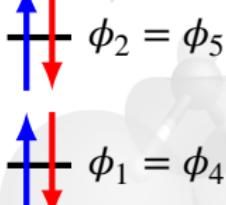
```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.83, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 1.17, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'P' : 1.30, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 1.66, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.75, 'Fe' : 0.77, 'Co' : 1.00,
    '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}
```



$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \det \{ \phi_1 \alpha, \phi_2 \alpha_2, \dots, \phi_{N_\alpha+1} \beta, \dots, \phi_N \beta \}$$

$$\phi_1 = \phi_{N_\alpha+1}, \dots, \phi_{N_\alpha} = \phi_N$$

Оператор Фока приймає вигляд



$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_j - K_j).$$

Рівняння Хартрі-Фока

Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

Шукати функції в загальному вигляді, а тим більше тривимірні
 ніхто не вміє. Однак, якщо ми приймемо припущення, що нам
 доступний якийсь **базисний набір** функцій χ_q , то

`bond_thresh = 1.2`

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Brown, Appendix 5, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.75, 'F' : 0.71,
  'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'B' : 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,
```

причому $\chi_q(\vec{r})$ можуть бути неортогональними одна одній. При подібному фіксованому поданні задача пошуку форми орбіталей зводиться до пошуку N_b коефіцієнтів представлення c_{iq} , а це вже не так страшно, хоча б зрозуміло що робити.

Рівняння Хартрі-Фока

Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

Далі підставляємо представлення в рівняння Хартрі-Фока:

```
## CONSTANTS ##
```

$$\hat{F}_i \sum_{q=1}^{N_b} c_{iq} \chi_q(\vec{r}) \gamma_i = \epsilon_i \sum_{q=1}^{N_b} c_{iq} \chi_q(\vec{r}).$$

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

після чого домножуємо обидві частини зліва на всі можливі інші комплексо-спряжені базисні функції $\chi_p^* \gamma_i$ і інтегруємо за координатами:

$$\sum_{q=1}^{N_b} \langle \chi_p | \hat{F}_i | \chi_q \rangle \cdot c_{iq} = \epsilon_i \langle \chi_p | \chi_q \rangle \cdot c_{iq},$$

де $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle = \int \chi_p^*(\vec{r}) \chi_q(\vec{r}) dr$ — інтеграли перекривання базисних функцій.

Рівняння Хартрі-Фока

Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

```
import sys, math
## CONSTANTS ##

$$\sum_{q=1}^{N_b} c_{iq} (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0, \quad p, q = 1, 2, \dots, N_b$$

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

або в матричній формі

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., by R. D. Wilkins, Wiley, 1990, pages 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.73, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.02, 'Br' : 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' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.93, 'Cu' : 0.98, 'Zn' : 1.22, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22}
```

$(\mathcal{F} - \varepsilon_i \mathcal{S}) \mathbf{c}_i = 0,$

отримали матричну задачу на пошук власних векторів

$\mathbf{c}_i = (c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{iN_b})$ та власних значень ε_i матриці \mathcal{F} .

Ці рівняння називаються **рівняннями Хартрі-Фока-Рутаана**.

Рівняння Хартрі-Фока

Елементи матриць: для методу RHF

Матриця Фока

```
## CONSTANTS ##
# thresh = 1.2
Fpq = ⟨χp | Ĥ | χq⟩ = ⟨χp | ĥ | χq⟩ + ∑j=1Ne/2 2⟨χp | Ĵj | χq⟩ - ⟨χp | Ķj | χq⟩.

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Kulonivs'kyi operator"
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.00, 'Cl': 1.02, 'Br': 1.14, 'Ne': 1.33, 'Li': 0.88, 'B': 0.88, 'Sc': 0.75,
    'Mg': 0.72, 'Al': 0.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.03, 'Ca': 0.90, '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,
    'I': 1.11, 'Xe': 1.02, 'Y': 0.00}
```

"Кулонівський інтеграл

$$\langle \chi_p | \hat{J}_j | \chi_q \rangle = \sum_r^N \sum_s^N c_{rj}^* c_{sj} \int \frac{\chi_p^*(\vec{r}) \chi_q(\vec{r}) \chi_r^*(\vec{r}') \chi_s(\vec{r}')}{r} dr dr' = \\ = \sum_r^N \sum_s^N c_{rj}^* c_{sj} (pq|rs).$$

Рівняння Хартрі-Фока

Елементи матриць: для методу RHF

Матриця Фока

```
## CONSTANTS ##
# thresh = 1.2
Fpq = ⟨χp | Ĥ | χq⟩ = ⟨χp | ĥ | χq⟩ + ∑j=1Ne/2 2⟨χp | Ĵj | χq⟩ - ⟨χp | Ķj | χq⟩.

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Handbook of Chemistry and Physics", 84th ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.72, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.12, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.0, 'Kr' : 1.17, 'X' : 0.0, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.33, 'Si' : 1.17, 'K' : 1.30, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.85, '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}
```

Рівняння Хартрі-Фока

Елементи матриць: для методу RHF

Матриця Фока

```
## CONSTANTS ##
# th_Fshape = 1.2
# bond_thresh = 1.2
Fpq = <math>\langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle + \sum_r^N \sum_s^N P_{rs} \left[ (pq|rs) - \frac{1}{2}(ps|rq) \right].</math>
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Введемо матрицю електронної густини": 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { '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' : 1.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'P' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.75, 'Mn' : 1.38, '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}
N_e/2
P_{rs} = 2 \sum_{j=1}^{N_e/2} c_{rj}^* c_{sj}.
```

Електронна густина

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{N_e/2} \phi_j^* \phi_j = 2 \sum_{j=1}^{N_e/2} \sum_{p=1}^{N_b} \sum_{q=1}^{N_b} c_{pj}^* c_{qj} \chi_p \chi_q = \sum_{p=1}^{N_b} \sum_{q=1}^{N_b} P_{pq} \chi_p \chi_q.$$

Рівняння Хартрі-Фока

Елементи матриць: для методу RHF

Матриця Фока

```
## CONSTANTS ##
# th F_shd = bond_thresh
# the F_shd = bond_thresh
# bond_thresh = 1.2
F_pq = <math>\langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle + \sum_r^N_b \sum_s^N_b P_{rs} \left[ (pq|rs) - \frac{1}{2}(ps|rq) \right].</math>
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
Eнергія
cov_rads = { '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, 'N_e/2' : 1.02, 'N_b' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
             'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'P' : 1.18, 'S' : 1.00, 'Cl' : 0.75,
             'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 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}
```

V_{nn} — енергія міжядерного відштовхування.

Метод Хартрі-Фока

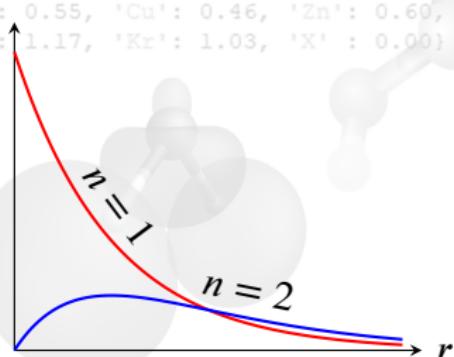
Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

```
# threshold beyond
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radius from "Handbook of Chemistry and Physics", 84th ed., pgs 1013-1114
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., pgs 1013-1114
cov_rads = { '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' : 0.94, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 0.27, 'Ba' : 0.88, 'Mg' : 1.02,
    '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' : 1.02, 'Al' : 0.75,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

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

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



Орбітальна експонента ζ :

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

де Z – заряд ядра,
 σ – константа екраниування,
 n – ефективне квантове число.

Метод Хартрі-Фока

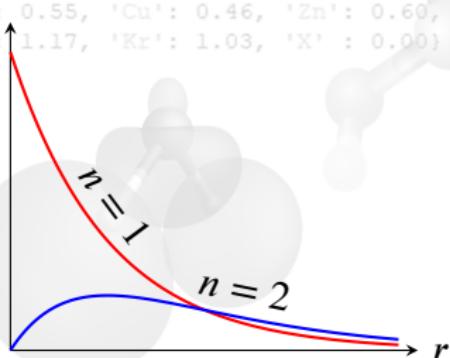
Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

```
# threshold beyond which to ignore bond angles
bond_thresh = 1.2
# covalent (or ionic) radius from "Handbook of Chemistry and Physics", 84th ed., Appendix 6, pgs 1013-1114
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Wiley, 1994, pgs 1013-1114
cov_rads = { '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' : 0.94, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Mg' : 1.02,
    'Mg' : 1.02, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.16, 'P' : 1.38, 'Cl' : 1.00, 'S' : 1.15,
    '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' : 1.03, 'Ge' : 0.75, 'As' : 0.64,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

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

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



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.

Орбіталі гаусового типу (GTO)

Про базиси *Слєта Л. О., Іванов В. В.* Квантова хімія. Х. : 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 р. ISBN 978-0321803450, Chapter 15, 15.4

`## CONSTANTS ##`

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

`# threshold for bond formation`

`bond_thresh = 1.2`

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

`# "Inorganic Chemistry". Simple basis sets for molecular wavefunctions containing`

`cov_rads = { atoms from Z = 2 to Z = 54. // J. Chem. Phys. 1974. T. 60. C. 4725—4729]`

`'P': 1.10, 'S': 1.03,`

`'Ne': 0.95, 'Ar': 1.00,`

`'Mg': 0.70, 'Al': 1.05,`

`'Ti': 0.90, 'Si': 1.02,`

`'Ni': 0.55, 'Cu': 0.45,`

`'Se': 1.00, 'Br': 1.22,`

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

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. T. A200 (1063).

C. 542—554]

Орбіталі гаусового типу (GTO)

Орбіталі гаусового типу мають вигляд:

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
GTO(x, y, z; α, i, j, k) =  $\left(\frac{2α}{π}\right)^{3/4} \sqrt{\frac{(8α)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}} x^i y^j z^k e^{-αr^2}$ 
# threshold beyond average of covalent radii
bond_thresh = 1.2
```

- # covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
 # "Inorganic Chemistry" by R. D. Wilen and J. M. Wilen, Wiley, 1990
 cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
 'P': 1.19, 'Cl': 1.60, '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': 0.95, 'Al': 1.18, 'Si': 1.10, 'K': 1.33, 'Ca': 1.10, 'Sc': 0.75,
 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
 'Ni': 0.69, 'Cu': 0.72, 'Zn': 0.72, 'As': 1.22,
 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
 • ...

Існує шість GTO *d*-типу, з множниками x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz та yz . П'ять лінійних комбінацій (множники xy , xz , yz , $x^2 - y^2$ і $3z^2 - r^2$) можна утворити так, щоб вони мали однакову куту поведінка як п'ять реальних *3d* АО; шоста комбінація з множником $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ подібна функції *3s*. Ця шоста комбінація часто опускається з базового набору.

Базисні функції 1s-STO та 1s-GTO

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

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

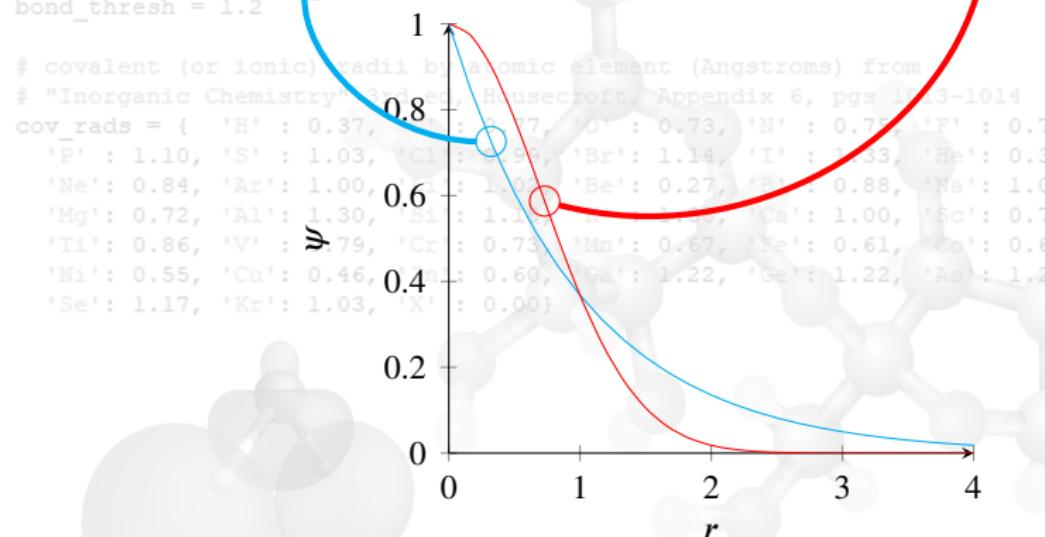
Basis STO &

STO

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., Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'He': 0.77, 'Li': 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl': 1.59, 'Br': 1.14, 'I' : 1.33, 'Ar': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.17, 'Be': 0.27, 'B' : 0.88, 'Na': 1.02,
    'Ti': 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Sc': 0.75,
    '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}
```

GTO



Недоліки GTO. Контрактація базису

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

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

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

Базиси STO-NG, де N — число гаусових функцій (GTO), які **стискають** (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

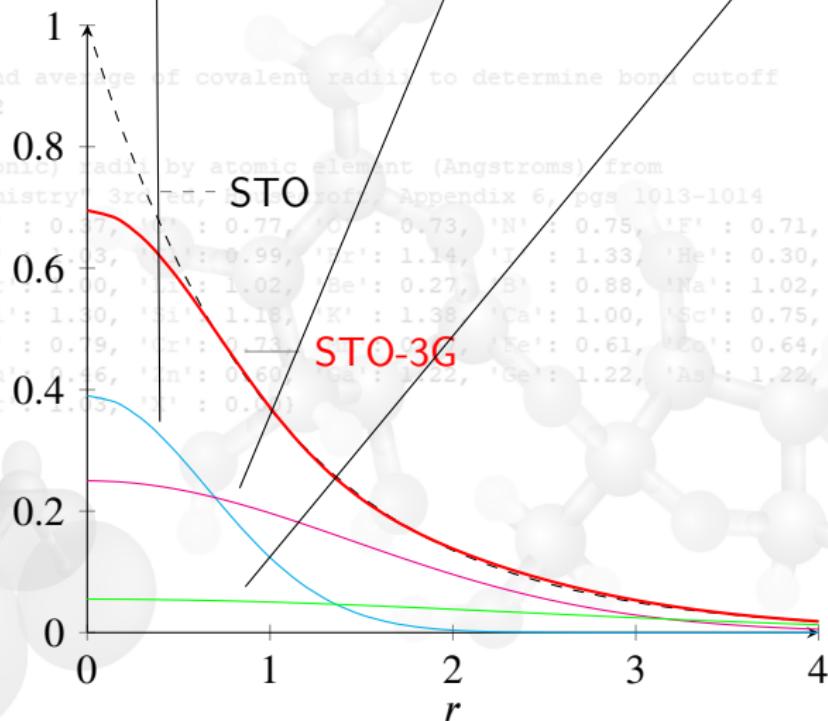
$$\text{STO-3G} = c_1 \cdot \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} + c_2 \cdot \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} + c_3 \cdot \left(\frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2}$$

import sys, math

```
## CONSTANTS ##

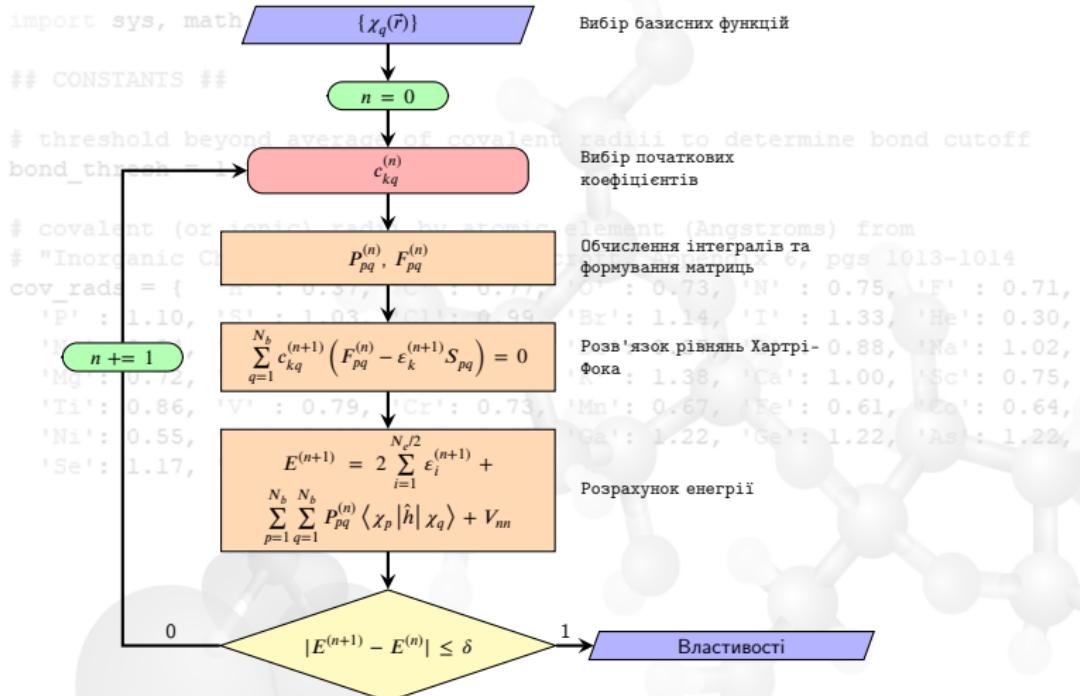
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., 1990, Appendix 6, pages 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'He' : 0.77, 'Li' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.33, 'Cl' : 0.99, 'Ar' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Kr' : 1.0, 'Br' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.00, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Rb' : 1.22, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.66, 'Sn' : 0.60, 'Zn' : 0.62, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 0.90 }
```



Рівняння Хартрі-Фока

Алгоритм розв'язку



Висновки

Переваги та недоліки методі Хартрі-Фока

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

👉 Метод Хартрі-Фока дозволяє відносно добре описувати

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.1
```

стан молекулярних систем поблизу їх стійких
(рівноважних) конфігурацій, що відповідають точкам
мінімуму на поверхнях потенціальної енергії основного
електронного стану,

👉 Дає некоректні оцінки енергій дисоціації, енергетичних
бар'єрів, що відповідають перетворенню однієї стійкої
молекулярної форми на іншу.

👉 Не дозволяє він розглядати збуджені електронні стани
молекул.