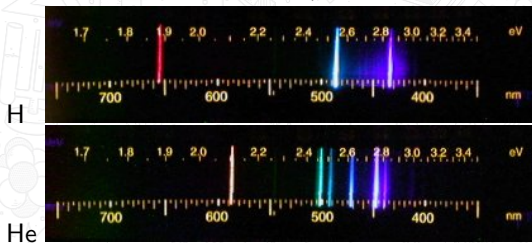
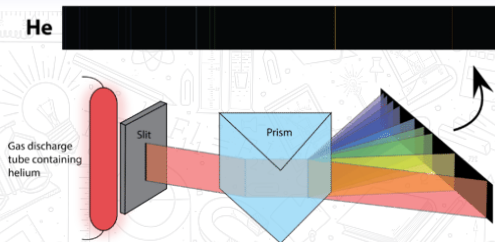


Атом гелію

He

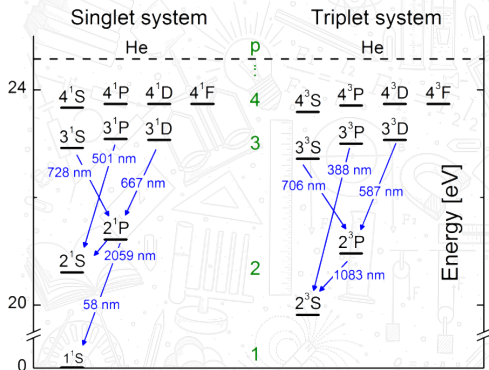
Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.



Atomic Spectra Database

Енергетичні рівні атома He



В спектрі газоподібного гелію є трикратно вироджені рівні — **триплет**, та невироджені — **синглет**. Атоми, які утворюють спектроскопічний триплет називаються **ортогелієм**, а синглет — **парагелієм**. Між цими станами *майже* неможливі квантові переходи.

Інтеркомбінаційні квантові переходи в атомних системах — квантові переходи між станами системи, що супроводжуються зміною її повного спіну, тобто переходи між рівнями енергії з різною мультиплетністю. Відбуваються, наприклад, за рахунок спин-орбітальної (тобто, магнітної) взаємодії. Як правило, такі переходи відбуваються без випромінювання.

Стаціонарне рівняння Шредінгера атома He

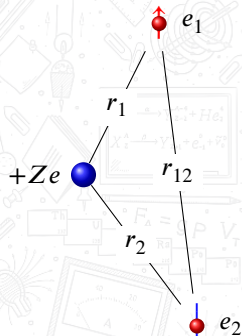
$$\hat{H}\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = E\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2).$$

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

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

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

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



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:

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

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

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

Перше наближення теорії збурень:

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

Теорія збурень

Атом гелію


$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \underbrace{\left(-\frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \right)}_{\hat{h}_1} + \\
 &+ \underbrace{\left(-\frac{\hbar}{2m_e} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right)}_{\hat{h}_2} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\hat{V}_{12}} = \\
 &= \underbrace{\hat{h}_1 + \hat{h}_2}_{\text{Незбурений гамільтоніан}} + \underbrace{\hat{V}_{12}}_{\text{збурення?}} = \\
 &= \hat{H}^0 + \hat{V}_{12}
 \end{aligned}$$

Для основної задачі з гамільтоніаном:

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

Теорія збурень

Парегелій

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

$$\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (1s)_1(1s)_2, \quad (1s) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} e^{-Zr}.$$

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

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

Перша поправка до енергії в теорії збурень:

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle \equiv J = \frac{Z^6}{\pi^2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{1}{r_{12}} e^{-2Z(r_1+r_2)} dV_1 dV_2 = +\frac{5}{8} Z.$$

J — кулонівський інтеграл. Енергія атома He :

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

Теорія збурень

Парагелій

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

Експериментальне значення -2.9037 Ха.



Теорія збурень

Ортогелій

Для ортогелію $\gamma = \alpha(1)\alpha(2)$:

$$\begin{array}{l} \uparrow n_2 = (2s) \\ \uparrow n_1 = (1s) \end{array}$$

$$\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[(1s)_1(2s)_2 - (2s)_1(1s)_2],$$

$$(1s) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} e^{-Zr}, (2s) = \frac{Z^{3/2}}{4\sqrt{2\pi}} (2 - Zr) e^{-\frac{Z}{2}r}$$

Перша поправка до енергії в теорії збурень:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = \\ &= \langle (1s)_1(2s)_2 | \hat{V} | (1s)_1(2s)_2 \rangle - \langle (1s)_1(2s)_2 | \hat{V} | (2s)_1(1s)_2 \rangle = J - K. \end{aligned}$$

J — кулонівський інтеграл, K — обмінний інтеграл.

$$J = 0.41953, \quad K = 0.04387$$

Теорія збурень

Ортогелій

Для ортогелію $E = -2 - \frac{1}{2} + J - K \approx -2.12434 \text{ Ха}$.
Експериментальне значення -2.18 Ха .

Dolcan V. Evaluation of the Coulomb and exchange integrals for higher excited states of helium atom, taking into account the interaction between magnetic moments of the electrons. 2013

$$E_1 + E_2 \quad \text{---} \quad E_1 + E_2 + J - K$$

Варіаційний метод

Енергію системи в стані Φ можна розрахувати як:

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

Застосуємо варіаційний принцип $\delta E = 0$

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

Варіація умови нормування

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

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

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

Зазвичай ми не знаємо точну функцію!

Варіаційний метод

Припустимо, що довільна функція $\tilde{\Phi} = \sum_m C_m \Phi_m$ є розв'язком, ($\sum_m |C_m|^2 = 1$), $\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1$, розкладена в ряд по точним (але невідомим) власним функціям гамільтоніана \hat{H} :

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

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

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

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

Варіаційний метод

Реалізація методу

Варіаційний метод полягає в тому, щоб використати для розв'язку якусь пробну функцію змінних системи $\Phi(\lambda_i)$, що залежить від декількох параметрів λ_i , яка задовільняє умові нормування, тоді:

$$E[\tilde{\Phi}] = E[\tilde{\Phi}(\lambda_1, \lambda_2, \dots)],$$

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

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

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

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

Варіаційний метод

Атом гелію

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

$$\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (1s)_1(1s)_2 = \frac{\zeta^3}{\pi} e^{-\zeta(r_1+r_2)}.$$

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

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

$$\langle T \rangle = \zeta^2 = -E,$$

- 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

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

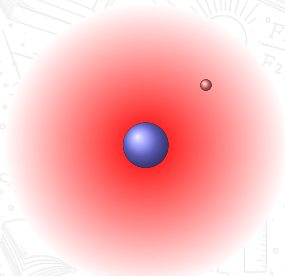
Стала екранування

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

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)



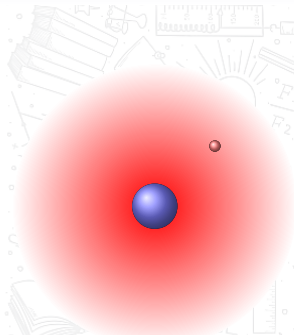
Ідея методу самоузгодженого поля полягає в тому, що взаємодія електрона з іншим електроном замінюється його взаємодією із усередненим полем, створюваним ядром та іншим електроном.

Для реалізації методу необхідні припущення:

- Кожен електрон характеризується своєю хвильовою функцією: ϕ_1 та ϕ_2 , відповідно, які нормовані $\int |\phi_1|^2 dV_1 = 1$, $\int |\phi_2|^2 dV_2 = 1$;
- Хвильова функція системи електронів задається у вигляді: $\Phi = \phi_1 \phi_2$;
- Рівняння методу виводяться на основі варіаційного принципу.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)



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

Рівняння Хартрі (в атомній системі одиниць):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_1}\right)\phi_1 + \int \frac{|\phi_2|^2}{r_{12}} dV_2 \cdot \phi_1 = \varepsilon_1 \phi_1,$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_2}\right)\phi_2 + \int \frac{|\phi_1|^2}{r_{12}} dV_1 \cdot \phi_2 = \varepsilon_2 \phi_2.$$

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

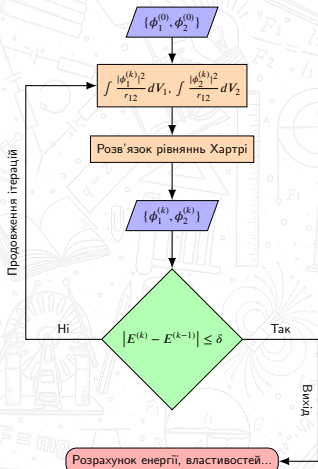
Ідея методу самоузгодженого поля полягає в тому, що взаємодія електрона з іншим електроном замінюється його взаємодією із усередненим полем, створюваним ядром та іншим електроном.

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

$$E = \int \phi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1 dV_1 + \int \phi_2^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_2} \right) \phi_2 dV_2 + \\ + \int \frac{|\phi_1|^2 |\phi_2|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \int \frac{|\phi_1|^2 |\phi_2|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2.$$

Метод Хартрі

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі



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

- На першому етапі необхідно задати набір деяких початкових функцій $\{\phi_1^{(0)}, \phi_2^{(0)}\}$ 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

Оскільки, для отримання Φ -функції системи необхідно перемножити орбіталі, а тому:

- не враховується принцип Паулі для електронів;
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:

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_1(\vec{\xi}_2) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

Для реалізації методу необхідні припущення:

- Кожен електрон характеризується своєю хвильовою функцією: φ_1 та φ_2 , відповідно, які нормовані $\int |\varphi_1|^2 dV_1 = 1$, $\int |\varphi_2|^2 dV_2 = 1$;
- Рівняння методу виводяться на основі варіаційного принципу.

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

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

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_1(\vec{\xi}_2) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

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

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \varphi_1(\vec{\xi}_1) + \int \frac{|\varphi_2(\vec{\xi}_2)|^2}{r_{12}} d(2) \cdot \varphi_1(\vec{\xi}_1) - \int \frac{\varphi_2(\vec{\xi}_2) \varphi_1(\vec{\xi}_2)}{r_{12}} d(2) \cdot \varphi_1(\vec{\xi}_1) \\ = \epsilon_1 \varphi_1(\vec{\xi}_1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_2 \varphi_2(\vec{\xi}_2) + \int \frac{|\varphi_1(\vec{\xi}_1)|^2}{r_{12}} d(1) \cdot \varphi_2(\vec{\xi}_2) - \int \frac{\varphi_1(\vec{\xi}_1) \varphi_2(\vec{\xi}_1)}{r_{12}} d(1) \cdot \varphi_2(\vec{\xi}_2) \\ = \epsilon_2 \varphi_2(\vec{\xi}_2). \end{aligned}$$

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

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

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_1(\vec{\xi}_2) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

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

$$\hat{F}_1 \varphi_1(\vec{\xi}_1) = \varepsilon_1 \varphi_1(\vec{\xi}_1),$$

$$\hat{F}_2 \varphi_1(\vec{\xi}_2) = \varepsilon_2 \varphi_1(\vec{\xi}_2),$$

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

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

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

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_1(\vec{\xi}_2) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

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

$$\begin{aligned} E = 2 \int \varphi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \varphi_1 d(1) + \int \frac{|\varphi_1(1)|^2 |\varphi_2(2)|^2}{r_{12}} d(1) d(2) - \\ - \int \frac{\varphi_1(1) \varphi_2(2) \varphi_2(1) \varphi_1(2)}{r_{12}} d(1) d(2) = \\ = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - (J_{12} - K_{12}). \end{aligned}$$

Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі-Фока

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

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{\xi}_1) & \varphi_2(\vec{\xi}_1) \\ \varphi_1(\vec{\xi}_2) & \varphi_2(\vec{\xi}_2) \end{vmatrix}.$$

$$J_{12} = \int \frac{|\varphi_1(1)|^2 |\varphi_2(2)|^2}{r_{12}} d(1)d(2) - \text{кулонівський інтеграл.}$$

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

$$K_{12} = \int \frac{\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_2(1)\varphi_1(2)}{r_{12}} d(1)d(2) - \text{обмінний інтеграл.}$$

Обмінний інтеграл частково **враховує електронну кореляцію між електронами, що мають однаковий спін**. Для електронів з протилежно напрямленими спінами обмінний інтеграл 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.

Переваги і недоліки методу Хартрі-Фока

Оскільки, для отримання Φ -функції системи необхідно перемножити орбіталі, а тому:

- Враховується принцип Паулі для електронів;
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 Хартрі-Фока

Базисні функції

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі-Фока — ітераційна.

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

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

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

Метод Хартрі-Фока

Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі-Фока — ітераційна.

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

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

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,

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

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

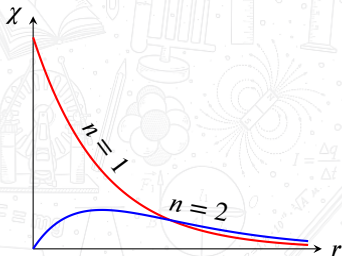
Метод Хартрі-Фока

Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

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

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



Орбітальна експонента ζ :

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

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

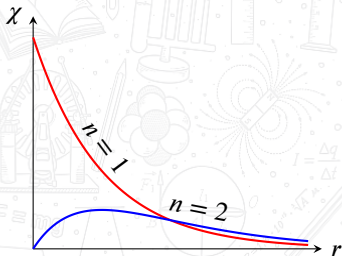
Метод Хартрі-Фока

Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

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

Slater J. C. Atomic Shielding Constants. // Phys. Rev. 1930. Т. 36. С. 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.

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. Т. 60. С. 4725—4729

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

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

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 паргелію:

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 $e^{-\alpha r^2}$, 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]

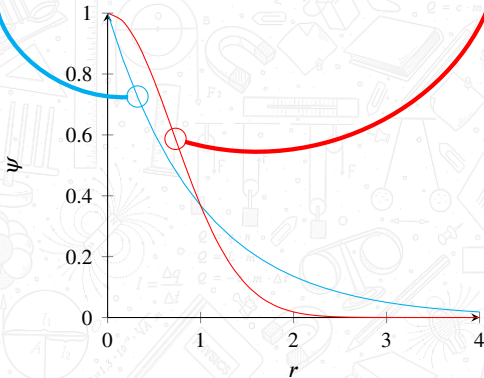
Базисні функції 1s-STO та 1s-GTO

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

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

STO

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.

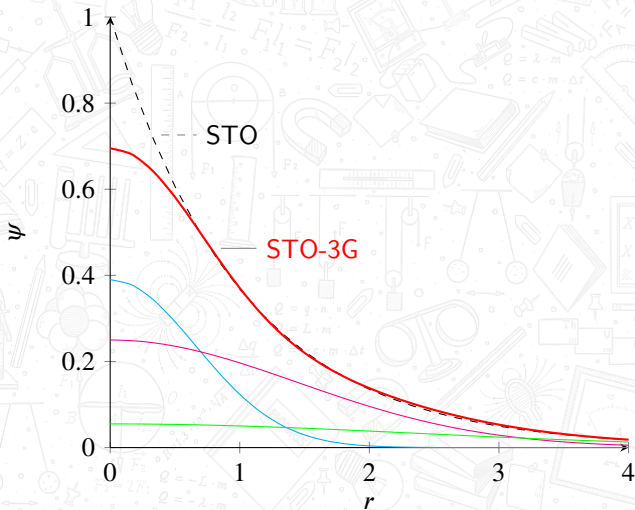
$$STO \approx \sum GTO,$$

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 контракції STO-3G

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



Розрахунок атома He в ORCA

inp-файл

ORCA



```
! RHF SP
```

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

```
NewGTO He
```

```
S 6
```

```
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
```

```
* 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

ORCA



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

%basis # minimal basis STO-6G

NewGTO He

S	6	α_i	C_i
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

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

де

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

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

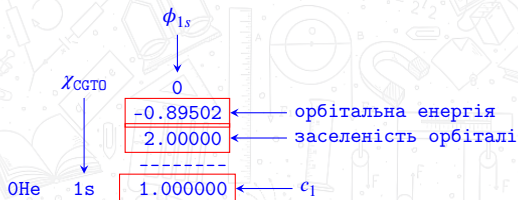
Розрахунок атома He в ORCA

Результат роботи ORCA

ORCA



Атомні орбіталі (MOLECULAR ORBITALS)



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

Розрахунок атома He в ORCA

Результат роботи ORCA



Енергії атома (TOTAL SCF ENERGY)

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  та Li 

Уточнення розрахунків

Вибір базису

ORCA

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**):

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

де кожна STO χ задаються окремими GTO.

Уточнення розрахунків

double-zeta базис

ORCA

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

$$\phi_0 = 0.592081 \cdot \sum_{i=1}^3 C_i GTO(\alpha_i) + 0.513586 \cdot C_1 GTO(\alpha_1),$$

В результатах розрахунку з'являється ще одна орбіталь ϕ_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



ORCA

TOTAL SCF ENERGY

Total Energy : -2.85516045 Eh -77.69287 eV

Components:

Nuclear Repulsion : 0.00000000 Eh 0.00000 eV

Electronic Energy : -2.85516045 Eh -77.69287 eV

One Electron Energy: -3.88201183 Eh -105.63491 eV

Two Electron Energy: 1.02685138 Eh 27.94205 eV

Virial components:

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

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

- ✚ 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

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





Хіллераас вибрав функцію основного стану паргелію вигляді:

$$\Phi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)(1 - ar_{12}),$$





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.
-  *Dolocan V.* — Evaluation of the Coulomb and exchange integrals for higher excited states of helium atom, taking into account the interaction between magnetic moments of the electrons. — 2013. — eprint: arXiv:1304.2988. — URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1304/1304.2988.pdf>.
-  *Hartree D. R.* — The Calculation of Atomic Structures. — Wiley, 1957.
-  *Levine I. N.* — Quantum Chemistry. — 7th ed. — Pearson, 2014. — 714 p. — ISBN 978-0321803450.

Література II

-  *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. — 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. — Т. 36. — С. 57—64. — DOI: 10.1103/PhysRev.36.57. — URL: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.36.57>.
-  *Слета Л. О., Іванов В. В.* — Квантова хімія. — Х. : Фоліо, 2007. — 443 с. — ISBN 978-966-8319-93-8.
-  *Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К.* — Химическая связь. — К. : Вища школа, 1975. — 303 с.