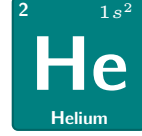


# Процедура розв'язку рівнянь Хартрі-Фока для атома



## 1. Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

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

де

$$F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (2)$$

Рівняння (1) утворюють набір з  $b$  одночасних лінійних однорідних рівнянь з  $b$  невідомими  $c_{si}$ ,  $s = 1, 2, \dots, b$ . Для нетривіального розв'язку має виконуватися умова

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (3)$$

Це секулярне рівняння, корені якого дають орбітальні енергії  $\varepsilon_i$ . Рівняння (1) мають бути розв'язані ітераційним процесом, оскільки інтеграли  $F_{rs}$  залежать від орбіталей  $\phi_i$  (через залежність  $\hat{F}$  від  $\phi_i$ ), які, у свою чергу, залежать від невідомих коефіцієнтів  $c_{si}$ .

## 2. Матриці

### 2.1. Елементи матриці Фока

Для розв'язання рівнянь Рутаана (1) спочатку необхідно виразити елементи матриці Фока (інтеграли)  $F_{rs}$  через базисні функції  $\chi$ . Оператор Фока  $\hat{F}$  заданий (14.26), тому

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1) \rangle$$

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \chi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} \left[ 2 \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle \right]$$

$$\hat{J}_j(1)\chi_s(1) = \chi_s(1) \int \frac{\phi_j^*(2)\phi_j(2)}{r_{12}} dv_2 = \chi_s(1) \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \int \frac{\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} dv_2$$

Множення на  $\chi_r^*(1)$  та інтегрування за координатами електрона 1 дає

$$\begin{aligned} \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) \chi_s(1) \rangle &= \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) \chi_s(1) \rangle &= \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (rs | tu) \end{aligned} \quad (4)$$

де двоелектронний інтеграл відштовхування  $(rs | tu)$  визначено як

$$(rs | tu) \equiv \iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (5)$$

Широко використовуване позначення (5) не слід сприймати як інтеграл перекривання. Використовуються інші позначення для інтегралів електронного відштовхування, деякі з яких взаємно суперечливі, тому завжди варто перевіряти визначення автора.

Аналогічно:

$$\langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (ru | ts) \quad (6)$$

Підставляючи (6) та (4) в (2) та змінюючи порядок підсумовування, отримуємо бажаний вираз для  $F_{rs}$  через інтеграли за базисними функціями  $\chi$ :

$$\begin{aligned} F_{rs} &= H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj} [2(rs | tu) - (ru | ts)] \\ F_{rs} &= H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs | tu) - \frac{1}{2}(ru | ts)] \end{aligned} \quad (7)$$

$$P_{tu} \equiv 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj}, \quad t = 1, 2, \dots, b, \quad u = 1, 2, \dots, b \quad (8)$$

$$H_{rs}^{\text{core}} \equiv \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \chi_s(1) \rangle$$

Величини  $P_{tu}$  називаються **елементами матриці густини** або *елементами матриці заряду, порядку зв'язку*. [Деякі дослідники використовують визначення  $P_{tu} \equiv \sum_j c_{tj}^* c_{uj}$ .] Для електронної густини ймовірності  $\rho$  дає для замкнено-оболонкової молекули:

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \phi_j^* \phi_j = 2 \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj}^* c_{sj} \chi_r^* \chi_s = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} \chi_r^* \chi_s \quad (9)$$

Виражаємо енергію Хартрі-Фока через інтеграли за базисними функціями  $\chi$ :

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + V_{NN}$$

Маємо:

$$\begin{aligned} H_{ii}^{\text{core}} &= \langle \phi_i | \hat{H}^{\text{core}} | \phi_i \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{H}^{\text{core}} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{\text{core}} \\ E_{\text{HF}} &= \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_r \sum_s \sum_{i=1}^{n/2} c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{\text{core}} + V_{NN} \\ E_{\text{HF}} &= \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} H_{rs}^{\text{core}} + V_{NN} \end{aligned} \quad (10)$$

## 2.2. Альтернативний вираз для $E_{\text{HF}}$

Корисним є альтернативний вираз для  $E_{\text{HF}}$ . Множення  $\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$  [рівн. (14.25)] на  $\phi_i^*$  та інтегрування дає  $\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle$ . Підстановка  $\phi_i = \sum_{t=1}^b c_{ti} \chi_t$  [рівн. (14.33)] дає  $\varepsilon_i = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} F_{rs}$ . Перша сума в (14.44) стає  $\sum_i \varepsilon_i = \sum_r \sum_s \sum_i c_{ri}^* c_{si} F_{rs} = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s P_{rs} F_{rs}$ , де було використано визначення (8) для  $P_{rs}$ . Рівняння (10) набуває вигляду

$$E_{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} (F_{rs} + H_{rs}^{\text{core}}) + V_{NN} \quad (11)$$

яке виражає  $E_{\text{HF}}$  для замкнено-оболонкової молекули через елементи матриці густини, матриці Фока та матриці core-Гамільтоніана, обчислені з базисними функціями  $\chi_r$ .

## 3. SFC процедура

Виконаємо SCF-розрахунок для основного стану атома гелію, використовуючи базисний набір з двох STO 1s з орбітальними експонентами  $\xi_1 = 1.45$  та  $\xi_2 = 2.91$ . [Методом проб і помилок було визначено, що це оптимальні значення  $\zeta$  для цього базисного набору; див. С. Roetti та Е. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4725 (1974).]

Нормовані базисні функції (STO-орбіталі) мають вигляд (в атомних одиницях):

$$\chi_1 = 2\xi_1^{3/2} e^{-\xi_1 r} Y_0^0, \quad \chi_2 = 2\xi_2^{3/2} e^{-\xi_2 r} Y_0^0, \quad \xi_1 = 1.45, \quad \xi_2 = 2.91 \quad (12)$$

Для розв'язання рівнянь Рутаана (1) нам потрібні інтеграли  $F_{rs}$  та  $S_{rs}$ . Інтеграли перекривання  $S_{rs}$  дорівнюють

$$S_{11} = \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1, \quad S_{22} = \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = 1$$

$$S_{12} = S_{21} = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = 4\xi_1^{3/2} \xi_2^{3/2} \int_0^\infty e^{-(\xi_1 + \xi_2)r} r^2 dr = \frac{8\xi_1^{3/2} \xi_2^{3/2}}{(\xi_1 + \xi_2)^3} = 0.8366.$$

Інтеграли  $F_{rs}$  задаються (7) та залежать від  $H_{rs}^{\text{core}}$ ,  $P_{tu}$ , та  $(rs|tu)$ .  $\hat{H}^{\text{core}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - 2/r = -\frac{1}{2}\nabla^2 - Z/r + (Z-2)/r$  (де  $Z = 2$  для He). Знаходимо

$$H_{11}^{\text{core}} = \langle \chi_1 | \hat{H}^{\text{core}} | \chi_1 \rangle = -\frac{1}{2}\xi_1^2 + (\xi_1 - 2)\xi_1 = \frac{1}{2}\xi_1^2 - 2\xi_1 = -1.8488$$

$$H_{22}^{\text{core}} = \frac{1}{2}\xi_2^2 - 2\xi_2 = -1.5860$$

$$H_{12}^{\text{core}} = H_{21}^{\text{core}} = \langle \chi_1 | \hat{H}^{\text{core}} | \chi_2 \rangle = -\frac{1}{2}\xi_2^2 S_{12} + \frac{4(\xi_2 - 2)\xi_1^{3/2} \xi_2^{3/2}}{(\xi_1 + \xi_2)^2}$$

$$H_{12}^{\text{core}} = H_{21}^{\text{core}} = \frac{\xi_1^{3/2} \xi_2^{3/2} (4\xi_1 \xi_2 - 8\xi_1 - 8\xi_2)}{(\xi_1 + \xi_2)^3} = -1.8826$$

Багато з інтегралів електронної взаємодії  $(rs|tu)$  є рівними між собою. Для дійсних базисних функцій можна показати, що:

$$(rs|tu) = (sr|tu) = (rs|ut) = (sr|ut) = (tu|rs) = (ut|rs) = (tu|sr) = (ut|sr) \quad (13)$$

Інтеграли електронної взаємодії обчислюються з використанням розкладу  $1/r_{12}$ :

$$(11|11) = \frac{5}{8}\xi_1 = 0.9062, \quad (22|22) = \frac{5}{8}\xi_2 = 1.8188$$

$$(11|22) = (22|11) = (\xi_1^4 \xi_2 + 4\xi_1^3 \xi_2^2 + \xi_1 \xi_2^4 + 4\xi_1^2 \xi_2^3)/(\xi_1 + \xi_2)^4 = 1.1826$$

$$(12|12) = (21|12) = (12|21) = (21|21) = 20\xi_1^3 \xi_2^3/(\xi_1 + \xi_2)^5 = 0.9536$$

$$(11|12) = (11|21) = (12|11) = (21|11) = \frac{16\xi_1^{9/2} \xi_2^{3/2}}{(2\xi_1 + \xi_2)^3} \left[ \frac{12\xi_1 + 8\xi_2}{(\xi_1 + \xi_2)^2} + \frac{9\xi_1 + \xi_2}{2\xi_1^2} \right] = 0.9033$$

$$(12|22) = (22|12) = (21|22) = (22|21) = \text{вираз для } (11|12)$$

$$\text{з індексом 1 та 2, поміняними місцями} = 1.2980$$

Для початку розрахунку нам потрібен початкове наближення для коефіцієнтів розкладу АО основного стану  $c_{si}$  в (9), щоб ми могли отримати початкову оцінку елементів матриці густини  $P_{tu}$  в (7). Оптимальна орбітальна експонента для АО гелію, яка складається з одного STO 1s, дорівнює

$27/16 = 1.6875$ . Оскільки орбітальна експонента  $\xi_1$  набагато ближча до 1.6875, ніж  $\xi_2$ , ми очікуємо, що коефіцієнт при  $\chi_1$  в  $\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2$  буде значно більшим за коефіцієнт при  $\chi_2$ . Візьмемо як початкове наближення  $c_{11}/c_{21} \approx 2$ . [Більш загальний метод отримання початкового наближення для коефіцієнтів  $c_{si}$  полягає в тому, щоб знехтувати інтегралами електронної взаємодії в (7) та наблизити  $F_{rs}$  у секулярному рівнянні (3) як  $F_{rs} \approx H_{rs}^{\text{core}}$ ; ми тоді розв'язуємо (3) та (2). Це дало б  $c_{11}/c_{21} \approx 1.5$  ] Умова нормування  $\int |\phi_1|^2 d\tau = 1$  дає для дійсних коефіцієнтів:

$$c_{21} = (1 + k^2 + 2kS_{12})^{-1/2}, \quad \text{де } k = c_{11}/c_{21} \quad (14)$$

Підстановка  $k = 2$  та  $S_{12} = 0.8366$  дає  $c_{21} \approx 0.3461$  та  $c_{11} \approx 2c_{21} = 0.6922$ .

При  $n = 2$  (кількість електронів) та  $b = 2$  (кількість базисних функцій), рівн. (8) дає

$$P_{11} = 2c_{11}^*c_{11}, \quad P_{12} = 2c_{11}^*c_{21}, \quad P_{21} = P_{12}^*, \quad P_{22} = 2c_{21}^*c_{21} \quad (15)$$

Початкове наближення  $c_{11} \approx 0.6922$ ,  $c_{21} \approx 0.3461$  дає як початкові елементи матриці густини:

$$P_{11} \approx 0.9583, P_{12} = P_{21} \approx 0.4791, P_{22} \approx 0.2396$$

Елементи матриці Фока знаходяться з (7) при  $b = 2$ . Використовуючи (13) та  $P_{12} = P_{21}$  для дійсних функцій, отримуємо

$$\begin{aligned} F_{11} &= H_{11}^{\text{core}} + \frac{1}{2}P_{11}(11|11) + P_{12}(11|12) + P_{22}[(11|22) - \frac{1}{2}(12|21)] \\ F_{12} &= F_{21} = H_{12}^{\text{core}} + \frac{1}{2}P_{11}(12|11) + P_{12}[\frac{3}{2}(12|12) - \frac{1}{2}(11|22)] + \frac{1}{2}P_{22}(12|22) \\ F_{22} &= H_{22}^{\text{core}} + P_{11}[(22|11) - \frac{1}{2}(21|12)] + P_{12}(22|12) + \frac{1}{2}P_{22}(22|22) \end{aligned}$$

Підстановка значень інтегралів  $H_{rs}^{\text{core}}$  та  $(rs|tu)$ , перелічених раніше, дає:

$$F_{11} = -1.8488 + 0.4531P_{11} + 0.9033P_{12} + 0.7058P_{22} \quad (16)$$

$$F_{12} = F_{21} = -1.8826 + 0.4516P_{11} + 0.8391P_{12} + 0.6490P_{22} \quad (17)$$

$$F_{22} = -1.5860 + 0.7058P_{11} + 1.2980P_{12} + 0.9094P_{22} \quad (18)$$

Підстановка початкового наближення для  $P_{tu}$  в (16) – (18) дає як початкові оцінки елементів матриці  $F_{rs}$ :

$$F_{11} \approx -0.813, \quad F_{12} = F_{21} \approx -0.892, \quad F_{22} \approx -0.070$$

Початкова оцінка секулярного рівняння  $\det(F_{rs} - S_{rs}\varepsilon_i) = 0$  має вигляд

$$\begin{vmatrix} -0.813 - \varepsilon_i & -0.892 - 0.8366\varepsilon_i \\ -0.892 - 0.8366\varepsilon_i & -0.070 - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0$$

$$0.3001\varepsilon_i^2 - 0.609\varepsilon_i - 0.739 = 0$$

$$\varepsilon_1 = -0.854, \quad \varepsilon_2 = 2.885$$

Підстановка нижнього кореня  $\varepsilon_1$  у рівняння Рутаана (1) для  $r = 2$  дає

$$\begin{aligned} c_{11}(F_{11} - \varepsilon_i S_{11}) + c_{21}(F_{12} - \varepsilon_i S_{12}) &= 0 \\ c_{11}(F_{12} - \varepsilon_i S_{12}) + c_{21}(F_{22} - \varepsilon_i S_{22}) &= 0 \end{aligned}$$

Використовуючи друге рівняння:

$$(-0.892 - (-0.854) \cdot 0.8366)c_{11} + (-0.070 - (-0.854) \cdot 1)c_{21} = 0$$

$$-0.177c_{11} + 0.784c_{21} = 0$$

$$c_{11}/c_{21} = 4.42$$

Підстановка  $k = 4.42$  та  $S_{12} = 0.8366$  в умову нормування (14) дає

$$c_{21} = 0.189, \quad c_{11} = kc_{21} = 0.836$$

Підстановка цих уточнених коефіцієнтів у (15) дає уточнені елементи матриці густини

$$P_{11} = 1.398, \quad P_{12} = P_{21} = 0.316, \quad P_{22} = 0.071$$

Підстановка цих уточнених  $P_{tu}$  у (16) – (18) дає уточнені значення  $F_{rs}$

$$F_{11} = -0.880, \quad F_{12} = F_{21} = -0.940, \quad F_{22} = -0.1246$$

Уточнене секулярне рівняння має вигляд

$$\begin{vmatrix} -0.880 - \varepsilon_i & -0.940 - 0.8366\varepsilon_i \\ -0.940 - 0.8366\varepsilon_i & -0.1246 - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon_1 = -0.918, \quad \varepsilon_2 = 2.810$$

Уточнене значення  $\varepsilon_1$  дає  $c_{11}/c_{21} = 4.61$  і

$$c_{11} = 0.842, \quad c_{21} = 0.183$$

Ще один цикл розрахунку дає

$$\begin{aligned} P_{11} &= 1.418, & P_{12} &= P_{21} = 0.308, & P_{22} &= 0.067 \\ F_{11} &= -0.881, & F_{12} &= F_{21} = -0.940, & F_{22} &= -0.1245 \end{aligned}$$

(14.53)

$$\varepsilon_1 = -0.918, \quad \varepsilon_2 = 2.809$$

(14.54)

$$c_{11} = 0.842, \quad c_{21} = 0.183$$

Ці останні значення  $c$  збігаються з значеннями з попереднього циклу, отже, розрахунок зійшовся, і ми закінчили. SCF АО основного стану He для цього базисного набору

$$\phi_1 = 0.842\chi_1 + 0.183\chi_2$$

SCF енергія знаходиться з (14.44) при  $n = 2$  та  $b = 2$  як

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \varepsilon_1 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^2 \sum_{s=1}^2 P_{rs} H_{rs}^{\text{core}} \\ &= -0.918 + \frac{1}{2} [1.418(-1.8488) + 2(0.308)(-1.8826) + 0.067(-1.5860)] \\ &= -2.862 \text{ гартрі} = -77.9 \text{ eV} \end{aligned}$$

Більш точний розрахунок з  $\zeta_1 = 1.45363$  та  $\zeta_2 = 2.91093$  дає SCF енергію  $-2.8616726$  гартрі, порівняно з граничною енергією Хартрі-Фока  $-2.8616799$  гартрі, знайденою з п'ятьма базисними функціями [C. Roetti та E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4725 (1974)].