

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

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

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., by J. S. Parker, 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': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.75, 'Mn': 0.75, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

# Атом гелію

## Не

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

He

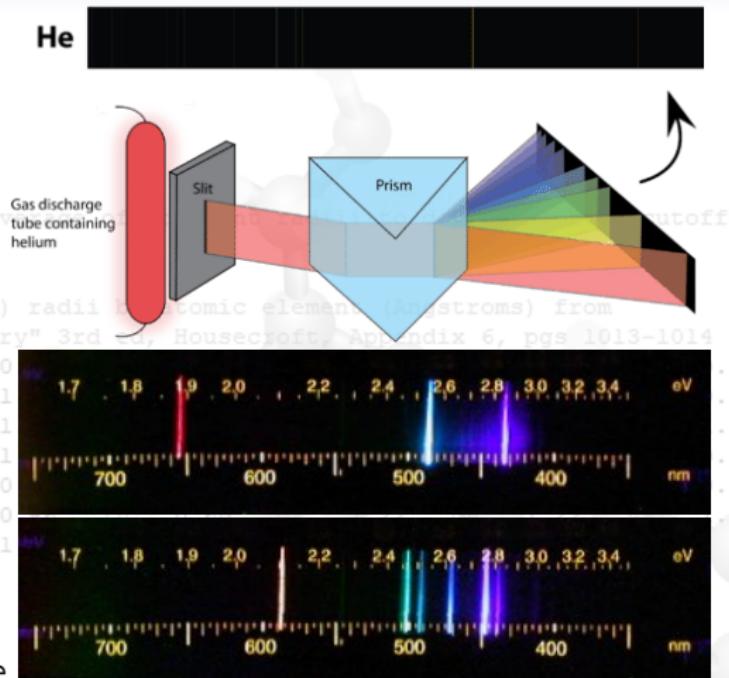
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond atom radius  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii for atomic elements (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry", 3rd Ed., Housecroft & Sharpen, Appendix 6, pages 1013-1014
```

```
cov_rads = { 'H' : 0,  
    'P' : 1.10, 'S' : 1,  
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1,  
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1,  
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0,  
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0,  
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1}
```



## Atomic Spectra Database

# Стаціонарне рівняння Шредінгера атома Не

```

import sys, math
## CONSTANTS ##

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

# cov_rads (or "r") is added 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' : 1.0,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.07, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.7,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.6,
    'Ni' : 0.55, 'Zn' : 0.66, 'Cu' : 0.65, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 0.00 }


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



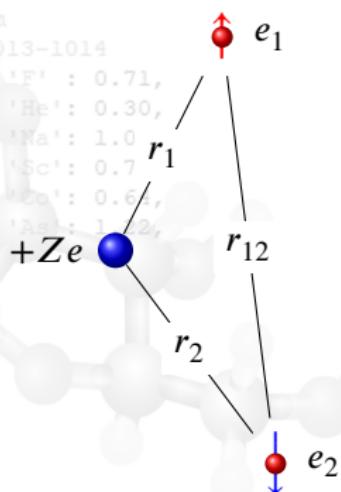
$$\hat{H} = \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}}.$$


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


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


```

$\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  та  $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$  — просторові координати електрона,  $\sigma_1$  та  $\sigma_2$  — спінові координати.



# Хімічна точність

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

`# threshold  
bond_th = 1 kcal/mol ≈ 4.184 kJ/mol ≈ 0.043 eV ≈ 1.6 × 10-3 а.у. (Hartree).`

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

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

# Теорія збурень

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

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

```
# coefficient for ionization energy atomic radius (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.73, 'O': 0.73, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.03, 'Ar': 1.33, 'Li': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.73, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.79, 'V': 1.17, 'Cr': 1.17, 'Mn': 0.73, 'Fe': 0.67, 'Co': 0.61,
    'Ni': 0.67, 'Cu': 1.22, 'Zn': 1.22, 'As': 1.22,
```

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

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

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

Перше наближення теорії збурень:

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

# Теорія збурень

## Атом гелію

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

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

# covalent (or ionic) radii by atomic element (angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Houk, 2002, p. 600. Loggs 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': 1.4, 'I': 1.33, 'He': 0.30,  
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.04, 'Be': 0.74, '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': 0.73, 'Nb': 0.67, 'Ta': 0.61, 'Co': 0.64,  
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ge': 0.22, 'As': 1.22,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.0 }

Незбурений гамільтоніан збурення?

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

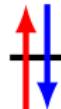
Для основної задачі з гамільтоніаном:

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

# Теорія збурень

## Парагелій

Для парагелію  $\gamma = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$



$n_{1,2} = (1s) :$

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (1s)_1(1s)_2$ ,  $r(1s) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} e^{-Zr_{\text{cutoff}}}$ 
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "NIST Standard Reference Database 77": "O": 0.77, "C": 0.73, "N": 0.75, "F": 0.71,
# "P": 1.10, "S": 1.03, "Cl": 0.99, "Ar": 1.14, "I": 1.33, "He": 0.30,
# "Ne": 0.84, "Li": 1.02, "B": 0.88, "Na": 1.02,
# "Mg": 0.72, "Al": 1.30, "Si": 1.18, "K": 1.38, "Ca": 1.00, "Sc": 0.75,
# "Ni": 0.55, "Cu": 0.46, "Zn": 0.60, "Ge": 1.22, "As": 1.22,
# "Se": 1.17, "Kr": 1.03, "X": 0.001
```

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

Перша поправка до енергії в теорії збурень:

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

$J$  — кулонівський інтеграл. Енергія атома He :

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

# Теорія збурень

## Парагелій

```

import sys, math

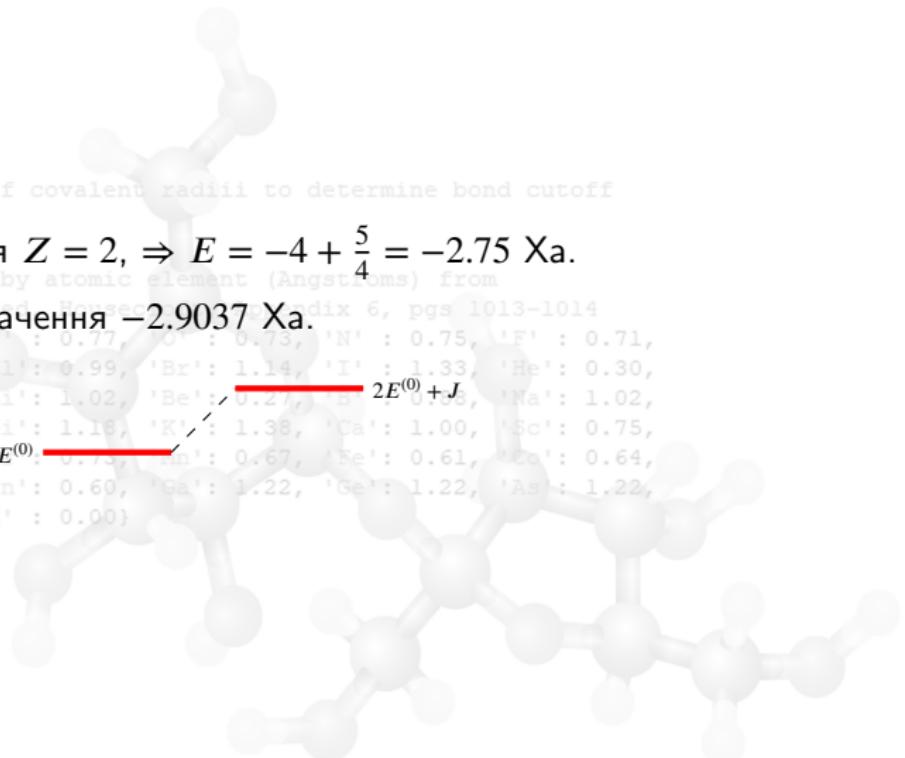
## CONSTANTS ##

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

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Organic Chemistry", 3rd ed., Houk, pp 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': 0.73, '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, '2E(0)' : 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}

```

$2E^{(0)} + J$



# Варіаційний метод

Енергію системи в стані  $\Psi$  можна розрахувати як:

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

**## CONSTANTS ##**

Застосуємо варіаційний принцип  $\delta E = 0$

**# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff**  
**bond\_thresh = 1.2**

$$\# covalent (or ionic) bond radius in Angstroms from "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014 \\ cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,$$

$$\# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014 \\ cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.50, 'Cu': 0.66, 'Zn': 0.60, 'Ga': 0.62, 'Ge': 0.64, 'As': 0.62, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00} \\ \delta \left( -\lambda \int \Psi^* \Psi d\xi - 1 \right) = -\lambda \int \delta \Psi^* \Psi d\xi - \lambda \int \Psi^* \delta \Psi d\xi = 0$$

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

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

Зазвичай ми не знаємо точну функцію!

# Варіаційний метод

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

$(\sum_m |C_m|^2 = 1)$ ,  $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$ , розкладена в ряд по точним (але невідомим) власним функціям гамільтоніана  $\hat{H}$ :

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

# "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,

'Ne': 0.8, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,

'Mg': 0.9, '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': 0.4, 'Zn': 0.6, 'Ga': 0.6, 'Ge': 0.6, 'As': 1.2,

'Se': 1.17, 'Kr': 1.00, 'Xe': 1.00, 'Rb': 1.00, 'Cs': 1.00, 'Fr': 1.00}

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

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

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

# Варіаційний метод

## Реалізація методу

```
import sys, math
```

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

```
# covalent (or ionic) radii by E[Ψ] = E[Ψ(λ₁, λ₂, ...)], 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,
             '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': 1.8, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
             'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 1.6, 'Mn': 1.6, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
             'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 1.6, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
             'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

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

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

# Варіаційний метод

## Атом гелію

```
import sys, math
```

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

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

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

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

Заряд ядра  $\zeta$  — параметр, який варіюється — ґрунтуючись на інтуїтивно зрозумілій ідеї **екранування** електронами заряду ядра. Один

із електронів экранує заряд ядра, в результаті чого інший електрон «відчуває» не величину  $Z$ , а вже дещо менше її значення  $\zeta$ . Для ефективності екраниування вводять величину

$\text{Se}'$ : 1.17,  $\text{Kr}'$ : 1.03,  $\text{X}'$  : 0.00)

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

яка називається **константою екраниування**.

# Варіаційний метод

## Атом гелію

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

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

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
 # "Handbook of Chemistry and Physics", Appendix 6, pgs 1013-1014  
 cov\_rads = { 'H' : 0.137, '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' : 0.27, 'Be' : 0.27, 'Mg' : 0.75, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'Ca' : 1.02, 'Mn' : 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, 'Te' : 1.03, 'Xe' : 0.99 }

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

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

# Варіаційний метод

## Теорема віріалу

```
import sys, math
```

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

```
# 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': 1.15, 'S': 1.02, 'Cl': 1.02, 'Ar': 1.02, 'Ne': 0.75, 'He': 0.75,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Li': 0.75,
    'Ti': 0.75, '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, 'I': 1.22 }
```

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

## Екранування

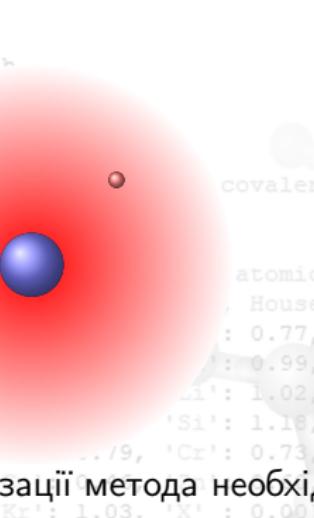
## Ефективний заряд

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  $\approx 1.7$ .

# Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

```
import sys, math
## CONST
# th
bond
# co
# "l
cov_
'P'
'Ne':
'Mg': 0
'Ti': 0.86,
'V': 0.79,
'Cr': 0.73,
'Nb': 0.67,
'Kr': 1.03,
'X': 0.001
covalent
atomic
Housecroft["H"] : 0.77, "He" : 0.73, "Li" : 0.75, "Be" : 0.71,
"Na" : 1.02, "Mg" : 0.99, "Al" : 1.02, "Si" : 1.18, "P" : 1.33, "S" : 0.30,
"K" : 1.38, "Ca" : 1.00, "Sc" : 0.75, "Ti" : 0.67, "Cr" : 0.61, "Mn" : 0.64,
"V" : 0.64, "Nb" : 0.64, "As" : 1.22, "Se" : 1.17, "Kr" : 1.03, "X" : 0.001
```



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

Для реалізації метода необхідні припущення:

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

# Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

```
import sys, math
## CONST
# th
bond
# co
# "l
cov_
'P'
'Ne':
'Mg': 0
'Ti': 0.86,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00)
covalent
atomic
Housecroft_Pauling[6, 10, 12, 10, 14,
: 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
: 0.99, 'Cl': 1.02, 'Br': 1.07, 'I': 1.18, 'At': 1.22, 'He': 0.30,
: 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
: 0.67, 'Mn': 0.61, 'Fe': 0.64, 'Co': 0.64,
: 0.73, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
: 1.00, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 1.02, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
: 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00)
```

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

**Рівняння Хартрі (в атомній системі одиниць):**

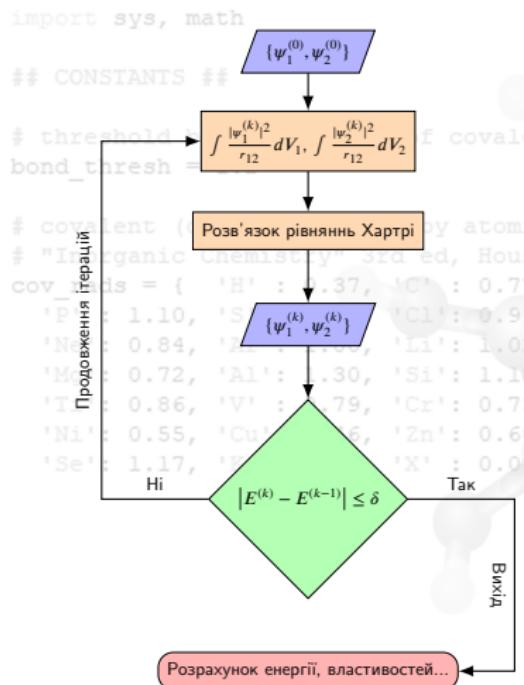
$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \psi_1 + \int \frac{|\psi_2|^2}{r_{12}} dV_2 \cdot \psi_1 = \epsilon_1 \psi_1,$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_2} \right) \psi_2 + \int \frac{|\psi_1|^2}{r_{12}} dV_1 \cdot \psi_2 = \epsilon_2 \psi_2.$$



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

Розрахунок енергії, властивостей...

# Недоліки методу Хартрі

```
import sys, math
```

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

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

- 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

`cov_rads = { 'H': 0.37, 'He': 0.73, 'Li': 0.75, 'Be': 0.71,`

'P' : 1.33, 'Ne': 0.30,

'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,

'Mg': 0.75, 'Al': 1.02, 'Si': 1.07, 'K': 1.07, 'Ca': 0.75,

'Ti': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,

'Ni': 0.55, 'Cu': 0.47, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,

'Se': 1.33, 'Br': 1.02, 'Kr': 1.07, 'Rb': 1.07, 'Sr': 0.75,

- не враховується кореляція в русі електронів завдяки кулонівському відштовхуванню.

Існує ненульова ймовірність знаходження електронів в одні і тій же точці

простору, що неможливо завдяки їх кулонівському відштовхуванню. Не є добре

для електронів з будь-якою орієнтацією спінів.

## Метод самоузгодженого поля

## Метод Хартрі-Фока

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

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

Для реалізації метода необхідні припущення:

- Кожен електрон характеризується своєю хвильовою функцією:  $\psi_1$  та  $\psi_2$ , відповідно, які нормовані  $\int |\psi_1|^2 dV_1 = 1$ ,  $\int |\psi_2|^2 dV_2 = 1$ ;
  - 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:

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., houseofchemistry.org Appendix 6, pgs 1013-1014
```

$$\begin{aligned} \text{cov\_rads} = \{ & \text{'H'} : 0.37, \text{'O'} : 0.77, \text{'N'} : 0.73, \text{'C'} : 0.75, \text{'F'} : 0.71, \\ & \text{'P'} : 1 \hat{h}_1 \psi_1(\vec{\xi}_1) + \int \frac{|\psi_2(\vec{\xi}_2)|^2}{r_{12}} d(2) \cdot \psi_1(\vec{\xi}_1) - \int \frac{\psi_2(\vec{\xi}_2) \psi_1(\vec{\xi}_2)}{r_{12}} d(2) \cdot \psi_1(\vec{\xi}_1) &= 0.30, \\ & \text{'Ne'} : 0.84, \text{'Ar'} : 1.00, \text{'Li'} : 1.02, \text{'Be'} : 0.27, \text{'B'} : 0.88, \text{'Na'} : 1.02, \\ & \text{'Mg'} : 0.72, \text{'Al'} : 1.30, \text{'Si'} : 1.18, \text{'K'} : 1.38, \text{'Ca'} : 1.00, \text{'Sc'} : 0.75, \\ & \text{'Ti'} : 0.86, \text{'V'} : 0.79, \text{'Cr'} : 0.73, \text{'Mn'} : 0.67, \text{'Fe'} : 0.61, \text{'Co'} : 0.75, \\ & \text{'Ni'} : 0.55, \text{'Cu'} : 0.46, \text{'Zn'} : 0.60, \text{'Ga'} : 1.22, \text{'Ge'} : 1.22, \text{'As'} : 1.22, \\ & \text{'Se'} : 1 \hat{h}_2 \psi_2(\vec{\xi}_2) + \int \frac{|\psi_1(\vec{\xi}_1)|^2}{r_{12}} d(1) \cdot \psi_2(\vec{\xi}_2) - \int \frac{\psi_1(\vec{\xi}_1) \psi_2(\vec{\xi}_1)}{r_{12}} d(1) \cdot \psi_2(\vec{\xi}_2) &= 0.30, \\ & & & = \varepsilon_1 \psi_1(\vec{\xi}_1), \\ & & & = \varepsilon_2 \psi_2(\vec{\xi}_2). \end{aligned}$$

# Метод самоузгодженого поля

## Метод Хартрі-Фока

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

```
## CONSTANTS ##
Psi(ξ₁, ξ₂) =  $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} ψ_1(ξ_1) & ψ_2(ξ_1) \\ ψ_1(ξ_2) & ψ_2(ξ_2) \end{vmatrix}$ .
```

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

```
# c
# 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': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.71, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.30, 'C': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.79, 'Mn': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

де  $\hat{F} = \hat{h} + \hat{j} - \hat{K}$  — опера́тор Фока (або фокіа́н),

$ε_1$  та  $ε_2$  — орбітальні енергії електронів.

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

# Метод самоузгодженого поля

## Метод Хартрі-Фока

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

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# calculate (or ion) radii by covalent radius method
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., housecroft, Appendix C, pg 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' : 1.23, 'B' : 0.30,
```

```
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.30, 'Xe' : 1.33, 'He' : 0.27, 'Rb' : 1.00, 'Cs' : 1.02,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Al' : 0.80, 'Si' : 0.90, 'Pb' : 1.31, 'Bi' : 1.00, 'Te' : 1.22, 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.02,
```

```
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.71, 'Fe' : 0.76, 'Co' : 0.64,
```

```
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.62, 'Ga' : 0.72, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
```

```
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.02, 'Xe' : 1.30, 'Cs' : 1.22, 'Fr' : 1.22, 'Ra' : 1.22,
```

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

$$- \int \frac{\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_2(1)\psi_1(2)}{r_{12}} d(1)d(2) =$$

$$= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - (J_{12} - K_{12}).$$

# Метод самоузгодженого поля

## Метод Хартрі-Фока

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

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionization) radius (Angstroms) from atomic element (Angstroms) from
```

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

```
# "Inorganic": { 'H': 0.37, 'C': 0.71, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
  'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
  'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.02, 'Rb': 0.77, 'Cs': 0.88, 'Xe': 1.02,
```

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

```
'Ni': 0.55, 'Co': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

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

Обмінний інтеграл частково **враховує електронну кореляцію між електронами, що мають одинаковий спін**. Для електронів з протилежно напрямленими спінами обмінний інтергал дорівнює нулю. Для електронів з одинаково 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

```
import sys, math
```

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

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

- 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

cov\_rads = {  
 'P': 1.0, 'O': 0.77, 'S': 0.73, 'N': 0.75, 'C': 0.71,  
 'F': 0.67, 'Cl': 0.73, 'Br': 0.75, 'I': 0.77, 'He': 0.30,  
 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,  
 'Mg': 0.75, 'Al': 1.02, 'Si': 1.02, 'K': 1.02, 'Ca': 1.02, 'Ti': 1.02, 'V': 1.02, 'Cr': 1.02, 'Mn': 1.02, 'Fe': 1.02, 'Co': 1.02, 'Ni': 1.02, 'Cu': 1.02, 'Zn': 1.02, 'Ga': 1.02, 'Ge': 1.02, 'As': 1.02, 'Se': 1.02}

Існує ненульова ймовірність знаходження електронів в одні і тій же точці

- 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.

```
## CONSTANTS ##
```

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 кутових залежностей брались сферичні гармоніки [Hartree D. R. The Calculation of Atomic Structures. Wiley, 1957].

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

У 1951 році Рутаан запропонував представляти орбіталі Хартрі-Фока у вигляді лінійної комбінації  $\psi = \sum_{s=1}^{\infty} c_s \chi_s$  повного набору відомих функцій  $\chi_s$ , які називаються **базисними функціями**.

На практиці, зазвичай, обирають лише  $M$  базисних функцій  $\chi_i$ :

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

# Метод Хартрі-Фока

Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі-Фока — ітераційна.

```
import sys, math
```

На практиці, зазвичай, обирають лише  $M$  базисних функцій  $\chi_i$ :

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

```

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

```
# "Topics in Organic Chemistry", 3rd ed., Houk, pg. 6, Appendix F, 2003, 1014,
```

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.51, 'Li': 0.71, 'Be': 0.75, 'B': 0.71, 'C': 0.77, 'N': 0.71, 'O': 0.61, 'F': 0.61, '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, 'Zn': 0.64, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.72, 'Zn': 0.64, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

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

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

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  $\chi_s$  ітераційна процедура зводиться до підбору коефіцієнтів  $c_s$ , при яких енергія системи мінімізується.

# Метод Хартрі-Фока

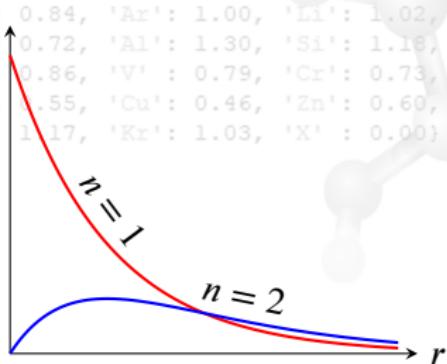
Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

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

# threshold beyond average 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 Slater J. C. Atomic Shielding Constants. // Phys. Rev. 1930. T. 36. C. 57—64 : 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' : 0.37, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.10, 'Ca' : 1.10, 'Mg' : 0.72,

'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,  
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}



Орбітальна експонента  $\zeta$ :

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

де  $Z$  – заряд ядра,  
 $\sigma$  – константа екраниування,  
 $n$  – ефективне квантове число.

# Метод Хартрі-Фока

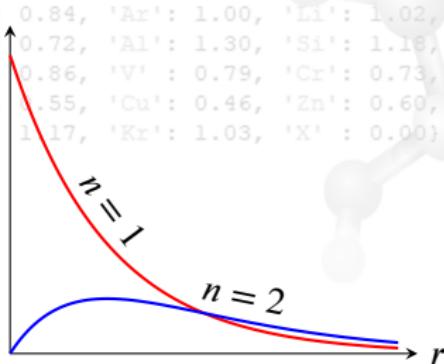
Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

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

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

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov Slater J. C. Atomic Shielding Constants. // Phys. Rev. 1930. T. 36. C. 57—64
{'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.97, 'B': 0.88, 'Na': 1.00,
 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.33, 'Ca': 1.22, 'Mn': 1.22,
 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Fe': 1.22,
 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```



Радіальні частини STO не мають вузлів і задовольняють асимпто-тичній 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  $\psi$  можна представити як комбінацією двох 1s-орбіталей ( $n = 1$ ) слейтерівського типу:  
`bond_thresh = 1.2`

`# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. by J. Stillman & R. Wilen, 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,  
'de'  $\zeta_1 = 1.45363$  і  $\zeta_2 = 2.91093$ .`

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

Отримані значення енергії основного стану парагелію:

a.o.e.	Метод ХФ	Експеримент
Енергія атома	-2.86	-2.90
Орбітальна 1s енергія	-0.92	-0.90

# Орбіталі гаусового типу (GTO)

Про базиси Слєта Л. О., Іванов В. В. Квантова хімія. Х. : Фоліо, 2007. 443 с. ISBN

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

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

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

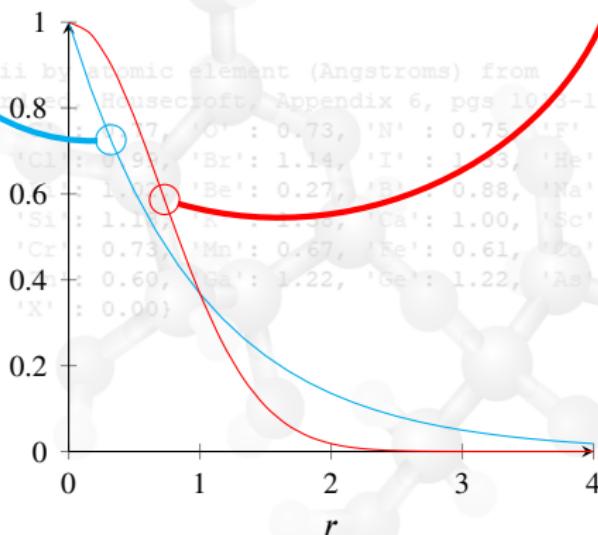
# Базисні функції 1s-STO та 1s-GTO

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

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

## STO  
 $\psi_{STO} = \left( \frac{\zeta}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta r}$   
 # 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" by Housecroft, Appendix 6, pgs 103-104
cov_rads = { 'H': 0.37, 'Li': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
  'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 1.09, 'Br': 1.14, 'I': 1.53, 'He': 0.30,
  'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
  'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.17, 'Ti': 1.15, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
  'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
  'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
  'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```



# Недоліки GTO. Контрактація базису

- ```
import sys
# Поведінка GTO не схожа на справжню поведінку АО поблизу
## CONSTANS
# ядра, і швидко спадає на нескінченності (на відміну від STO).
# Якщо Взяти достатню кількість GTO, можна апроксимувати
bond_threshold = 1.2
```
- Поведінка GTO не схожа на справжню поведінку АО поблизу ядра, і швидко спадає на нескінченності (на відміну від STO).
  - Якщо Взяти достатню кількість GTO, можна апроксимувати STO.

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., housecroft.appendix c, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.47, '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, 'Cr' : 0.46, 'Zr' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Te' : 1.03, 'Rb' : 0.00}
```

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

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

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

# Приклад контрактації STO-3G

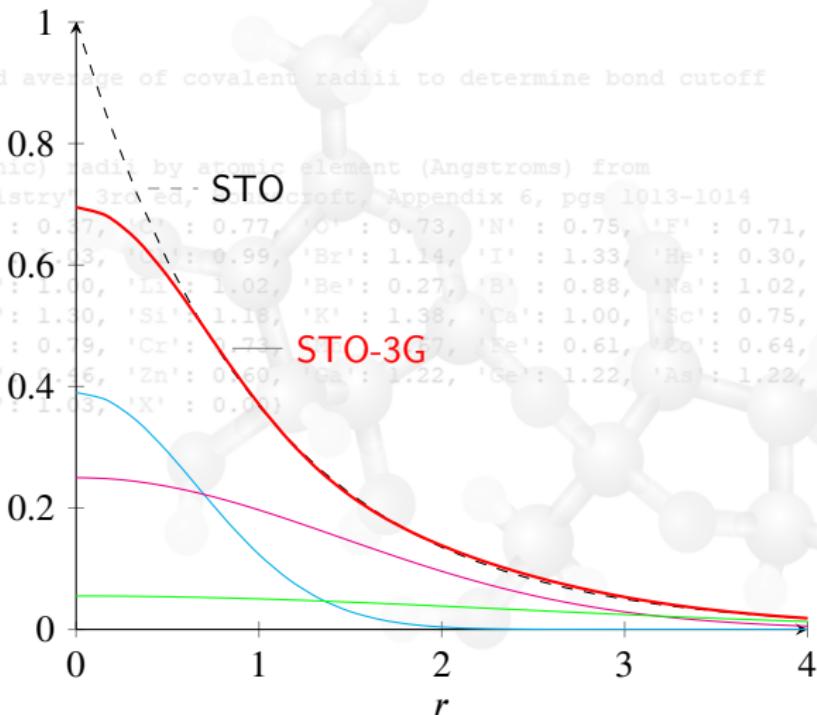
$$\text{STO-3G} = c_1 \cdot \left( \frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} + c_2 \cdot \left( \frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} + c_3 \cdot \left( \frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_3 r^2}$$

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., N.W. Merton, 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': 1.33, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.66, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```



## Розрахунок атома Не в ORCA



## inp-файл



# Розрахунок атома Не в ORCA

Базис STO-6G



```

import sys, math

## CONSTANTS ##
Group 1 Type He : 6s contracted to 1s
# pattern6d beyond average of covalent radii to determine bond  $r_{\text{eff}}$ 
bond_thresh = 1.2
%basis # minimal basis STO-6G
# NewGTO He
# Average (or ionic) radii by atomic element (angstroms) from
# S6I organic "chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
co1 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' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00)
end

```

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

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 Не в ORCA

Результат роботи ORCA



```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

## Атомні орбіталі (MOLECULAR ORBITALS)

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

```
bond_thresh = 1.2    ψ1s
```

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

```
XCGTO cov_rads = {  
    'H': 0.33, 'He': 0.33, 'Li': 0.75, 'F': 0.71,  
    'P': 1.10, 'S': 1.33, 'Cl': 1.33, 'Ne': 0.30,  
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.02, 'Br': 0.88, 'Na': 1.02,  
    'Mg': 0.72, 'Al': 0.92, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,  
    'Ti': 0.86, 'He': 0.86, 'V': 1.02, '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}
```

$\psi_{1s}$

$\chi_{CGTO}$

-0.89502

2.00000

1.000000

орбітальна енергія

заселеність орбіталі

$c_{1s}$

В даному випадку одна 1s-орбіталь атому гелію представляється лише однією s-орбітальною 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



```
import sys, math
```

## Енергії атома (TOTAL SCF ENERGY)

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
# bond_threshold = 1.2
Total Energy      : -2.84629209 Eh          -77.45155 eV
Components:
# covalent radii (Å) by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry", 3rd ed., Housecroft and Sharpen, pgs 1013-1014
# cov_rads = { 'H': 1.15, 'Li': 1.60, 'B': 0.88, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.70, 'F': 0.64, 'Ne': 1.08, 'Na': 1.86, 'Mg': 1.30, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.10, 'S': 1.06, 'Cl': 0.99, 'Ar': 1.03, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.73, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.60, 'Zn': 0.60, 'Ge': 1.22, 'Se': 1.11, 'Xe': 0.00}
# Virial components:
# Potential Energy   : -5.70135990 Eh          -155.14189 eV
# Kinetic Energy     : 2.85506780 Eh          77.69034 eV
# Virial Ratio       : 1.99692627
```

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

Приклад: розрахунок атома He Відео та Li Відео

# Уточнення розрахунків

Вибір базису



```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond average of covalent radilli to determine bond cutoff
bon # Використання однієї STO (мінімальний базис) в якості орбіталі —
# дає неточното точний результат. Кращі результати будуть якщо
# використати дві і більше STO для моделювання атомної орбіталі.
cov # Baseline values for atomic radii
radii = { 'H': 1.0, 'He': 1.3, 'Li': 1.5, 'Be': 1.2, 'B': 1.4, 'N': 1.5, 'O': 1.6, 'F': 1.4, 'Ne': 1.8, 'Na': 1.8, 'Mg': 1.6, 'Al': 1.8, 'Si': 1.9, 'P': 1.8, 'S': 1.9, 'Cl': 1.8, 'Br': 2.0, 'I': 2.2, 'Xe': 2.2, 'Ca': 1.9, 'Sc': 1.7, 'Ti': 1.8, 'V': 1.9, 'Cr': 1.9, 'Mn': 2.0, 'Fe': 1.9, 'Co': 1.9, 'Ni': 1.9, 'Cu': 1.9, 'Zn': 1.9, 'Ge': 1.9, 'As': 1.9, 'Se': 1.9, 'Kr': 2.0, 'X': 0.0 }

# Basis, in which atomic orbital is modeled by two STO
# is called double-zeta:
psi = c1*chi(zeta1) + c2*chi(zeta2),
```

де кожна STO  $\chi$  задаються окремими GTO.

# Уточнення розрахунків

double-zeta базис



Базис  
import sys, math

```
## CONSTANTS ##
%basis
NewGTO He
# bond length beyond average of covalent radii to determine bond length
S 3
bondthresh = 1.2
1    38.3549367370      0.0401838903      OHe 1s      0.592081 -1.149818
2    5.7689081479       0.2613913445      OHe 2s      0.513586  1.186959
3    1.2399407035       0.7930391578
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,
             'Ar' : 0.84, 'Kr' : 0.72, 'Xe' : 0.72, 'Rb' : 1.33, 'Cs' : 1.00, 'Fr' : 0.92,
             '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}
psi0 = 0.592081 * sum(Ci * GTO(alpha_i) for i in range(1, 73)) + 0.513586 * C1 * GTO(alpha_1),
```

Орбіталі

|  | 0        | 1       |
|--|----------|---------|
|  | -0.91413 | 1.39986 |
|  | 2.00000  | 0.00000 |

В результатах розрахунку з'являється ще одна орбіталь  $\psi_1$  з коефіцієнтами  $-1.149818$  та  $1.186959$  і орбітальною енергією  $1.39986$ , яка не заселена електронами і є артефактом вибору базису. Така орбіталь називається віртуальною і фізичного трактування при атомних розрахунках не має.

# Уточнення розрахунків



```

import sys, math

## CONSTANTS ##

# t TOTAL SCF ENERGY average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_cutoff = 2.85516045

# c Total Energy (ionic) : radii by atoms -2.85516045 Eh(Angstroms) = -77.69287 eV
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov Components: 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'Nuclear Repulsion': 0.03, 'Cl': 0.00000000 Eh14, 'I' : 1.33 0.000000 eV30,
    'Electronic Energy': 1.00, 'Li': 1.285516045 Eh27, 'B' : 0.877.69287 eV02,
    'One Electron Energy': 0.30, 'Si': 1.388201183 Eh38, 'Ca': 1.105.63491 eV75,
    'Two Electron Energy': 0.79, 'Cr': 0.102685138 Eh67, 'Fe': 0.627.94205 eV64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Virial Components': 1.03, 'X' : 0.00)

Potential Energy      :      -5.71028066 Eh      -155.38464 eV
Kinetic Energy        :      2.85512021 Eh      77.69177 eV
Virial Ratio          :      2.00001409

```

# Чи є життя після Хартрі-Фока?

Врахування кореляції електронів

```
import sys, math
```

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

~~# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond\_threshold = 1.5~~  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).

~~# covalent radii by atom element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry 3rd ed." Housecroft Appendix 6, pg. 1013-1014~~  
~~cov\_rads = {~~  
~~'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'B': 1.14, 'T': 1.33, 'He': 0.30,~~  
~~'Ne': 0.95, 'Ar': 1.16, 'Br': 1.00, 'F': 0.73, 'I': 1.61, 'O': 0.70, 'N': 0.95, 'C': 1.07, 'H': 0.64,~~  
~~'Se': 1.03, 'X': 0.00}~~  Для електронів з різнонапрямленими спінами такої кореляції немає, оскільки обмінний інтеграл дорівнює нулю. Тому для парагелю допускається, що рух кожного з електронів відбувається незалежно від іншого.

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

# Чи є життя після Хартрі-Фока?

Врахування кореляції електронів

```
import sys, math
```

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

~~# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cut-off~~  
~~bond\_cutoff = 2.2~~  
Хіллераас вибрал функцію основного стану парагелю вигляді:

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

~~cov\_rads = {~~  
~~'H': 0.37, 'He': 0.73, 'Li': 0.75, 'Be': 0.71,~~  
~~'B': 1.10, 'C': 1.03, 'N': 0.73, 'O': 0.75, 'F': 0.71,~~  
~~'Ne': 1.10, 'Na': 1.14, 'Mg': 0.75, 'Al': 1.33, 'Si': 0.30,~~  
~~'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.73, 'Ar': 0.75, 'K': 1.14, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,~~  
~~'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,~~  
~~'Se': 0.55, 'Te': 0.46, 'I': 0.60, 'Rb': 1.22, 'Sr': 1.22, 'Ba': 1.22, 'Cs': 1.22, 'La': 1.70, 'Ce': 1.70, 'Pr': 1.70, 'Nd': 1.70, 'Pm': 1.70, 'Sm': 1.70, 'Eu': 1.70, 'Gd': 1.70, 'Tb': 1.70, 'Dy': 1.70, 'Ho': 1.70, 'Er': 1.70, 'Tm': 1.70, 'Yb': 1.70, 'Lu': 1.70}~~  
де параметр  $a$  який можна підібрати варіаційними методами і який враховує кореляцію (при  $a = 0$  кореляції нема).

---

Розрахунок Хіллераас дав:  $\zeta = 1.849$ ,  $a = 0.364$ . 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: 10.1098/rspa.1950.0036.

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

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

# "Inorganic Chemistry". — 10th ed. — Oxford: Pergamon Press, 2013. — 1013 p. — ISBN 978-008092948-5.  
cov\_rads = {  
 'H': 0.37, 'He': 0.71, 'Li': 0.75, 'F': 0.71,  
 'P': 1.33, 'S': 1.02, 'Cl': 1.02, 'Ar': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,  
 'N': 0.84, 'O': 0.79, 'F': 0.79, 'Mg': 1.15, 'Al': 1.15, 'Si': 1.15, 'P': 1.15, 'S': 1.15, 'Cl': 1.15, 'Ar': 1.15, 'K': 1.22, 'Ca': 1.22, 'Ti': 0.64, 'V': 0.64, 'Cr': 0.64, 'Mn': 0.64, 'Fe': 0.64, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.64, 'Cu': 0.64, 'Zn': 0.64, 'Ga': 0.64, 'Ge': 0.64, 'As': 0.64, 'Se': 0.64, 'Br': 0.64, 'Kr': 0.64}

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

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

# Література II

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

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

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

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

# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpenayl, 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': 0.77, 'Br': 0.82, 'I': 0.88, 'Na': 1.02,
 'Ne': K<sup>84</sup>: 1.00, '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}