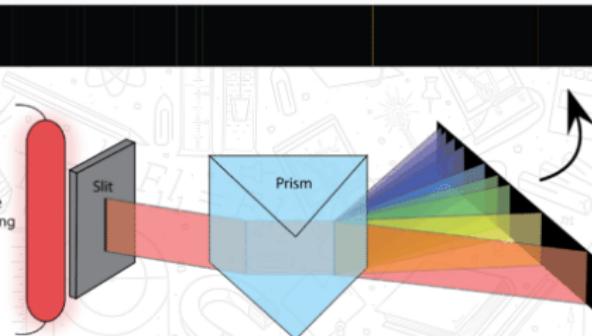
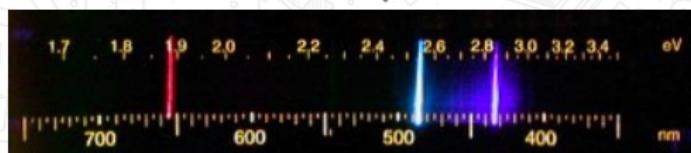


# Атом гелію Не

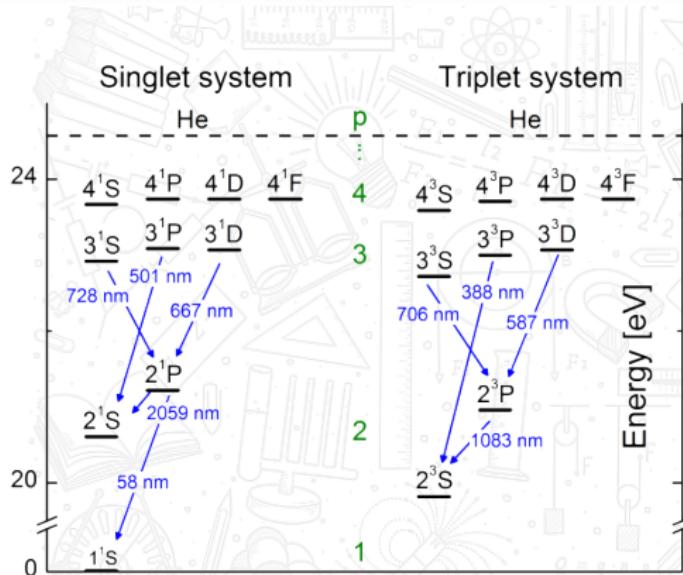
Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

**He**Gas discharge  
tube containing  
helium**H****He**

## Atomic Spectra Database

# Енергетичні рівні атома Не



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 спін-орбітальної (тобто, магнітної) взаємодії. Як правило, такі переходи відбуваються без випромінювання.

# Стаціонарне рівняння Шредінгера атома Не

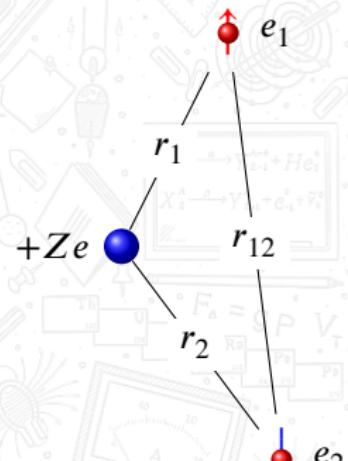
$$\hat{H}\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = E\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2).$$

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

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

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

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

Перше наближення теорії збурень:

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

# Теорія збурень

Атом гелію

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

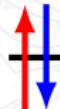
Для основної задачі з гамільтоніаном:

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

# Теорія збурень

## Парагелій

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



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

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

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 Не :

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

## Теорія збурень

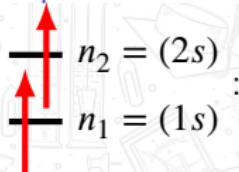
## Парагелій

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

Експериментальне значення  $-2.9037$  Ха.

# Теорія збурень

Ортогелій



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

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

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

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

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

Експериментальне значення  $-2.18$  Ха.

*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

$$E_1 + E_2$$

$$E_1 + E_2 + J - K$$

# Варіаційний метод

Енергію системи в стані  $\Phi$  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  $\lambda_i$ , 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  $\zeta$  — 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 экранування вводять величину

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

яка називається **константою экранування**.

# 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  $\zeta_{\min}$  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 задовільняє 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 відбувається в  $\zeta$ .
- Екранування 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

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

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  $\approx 1.7$ .

# 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 метода необхідні припущення:

- Кожен електрон характеризується своєю хвильовою функцією:  $\phi_1$  та  $\phi_2$ , 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):

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1 + \int \frac{|\phi_2|^2}{r_{12}} dV_2 \cdot \phi_1 = \epsilon_1 \phi_1,$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_2} \right) \phi_2 + \int \frac{|\phi_1|^2}{r_{12}} dV_1 \cdot \phi_2 = \epsilon_2 \phi_2.$$

# Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)



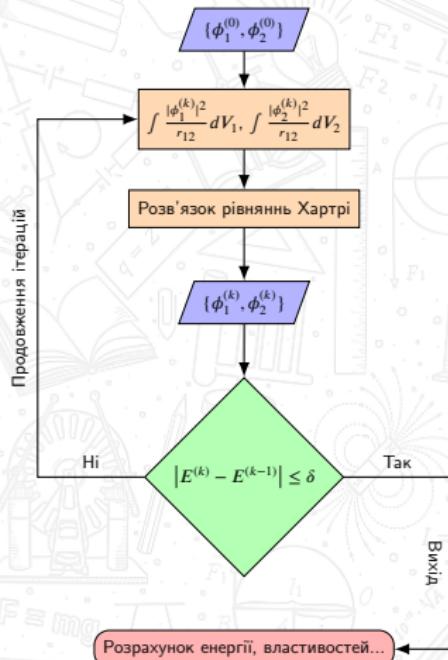
Ідея методу самоузгодженого поля полягає в тому, що взаємодія електрона з іншим електроном замінюється його взаємодією із усередненим полем, створюваним ядром та іншим електроном.

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 Ф-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 метода необхідні припущення:

- Кожен електрон характеризується своєю хвильовою функцією:  $\varphi_1$  та  $\varphi_2$ , 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):

$$\hat{h}_1 \varphi_1(\vec{\xi}_1) + \int \frac{|\varphi_2(\vec{\xi}_2)|^2}{r_{12}} d(2) \cdot \varphi_1(\vec{\xi}_1) - \int \frac{\varphi_2(\vec{\xi}_2) \varphi_1(\vec{\xi}_2)}{r_{12}} d(2) \cdot \varphi_1(\vec{\xi}_1) = \varepsilon_1 \varphi_1(\vec{\xi}_1),$$

$$\hat{h}_2 \varphi_2(\vec{\xi}_2) + \int \frac{|\varphi_1(\vec{\xi}_1)|^2}{r_{12}} d(1) \cdot \varphi_2(\vec{\xi}_2) - \int \frac{\varphi_1(\vec{\xi}_1) \varphi_2(\vec{\xi}_1)}{r_{12}} d(1) \cdot \varphi_2(\vec{\xi}_2) = \varepsilon_2 \varphi_2(\vec{\xi}_2).$$

# 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),  
 $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$  — 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  $E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ :

$$\begin{aligned} E = & 2 \int \varphi_1^* \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \varphi_1 d(1) + \int \frac{|\varphi_1(1)|^2 |\phi_2(2)|^2}{r_{12}} d(1)d(2) - \\ & - \int \frac{\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_2(1)\varphi_1(2)}{r_{12}} d(1)d(2) = \\ & = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - (J_{12} - K_{12}). \end{aligned}$$

# 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 одинаковий спін**. Для електронів з протилежно напрямленими спінами обмінний інтергал дорівнює нулю. Для електронів з однаково напрямленими спінами він знижує повну енергію атома завдяки тому, що згідно принципу Паулі, такі електрони «тримаються» подалі один від одного.

# Переваги і недоліки методу Хартрі-Фока

Оскільки, для отримання Ф-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 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  $\chi_s$ , які називаються **базисними функціями**.

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

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

# Метод Хартрі-Фока

Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

Процедура розв'язку рівнянь Хартрі-Фока — ітераційна.

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

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

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

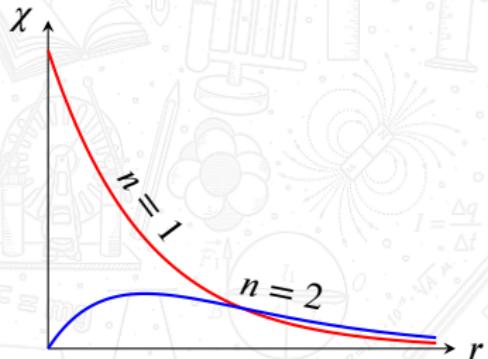
# Метод Хартрі-Фока

Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

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

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



Орбітальна експонента  $\zeta$ :

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

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

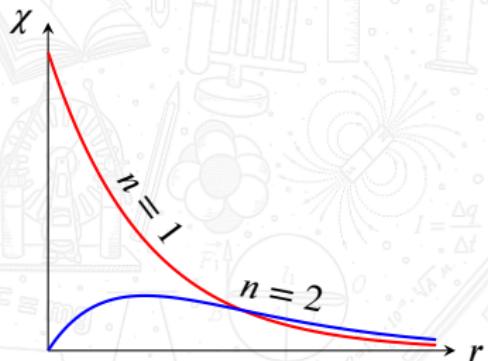
# Метод Хартрі-Фока

Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

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

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



Радіальні частини STO не мають вузлів і задовольняють асимпто-тичній поведінці точної хвильової функції поблизу ядра та на великих відстанях від нього. При  $l = n - 1$  STO переходить в АО воднеподібно-го 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  $\phi$  можна представити як комбінацією 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 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

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

ISBN 978-0321803450, Chapter 15, 15.4

- Для **атомних розрахунків** цілком достатньо використовувати в якості базисних функцій слейтерівські орбіталі (STO), параметри  $\zeta$  цих орбіталь зatabульовані.

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

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

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

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

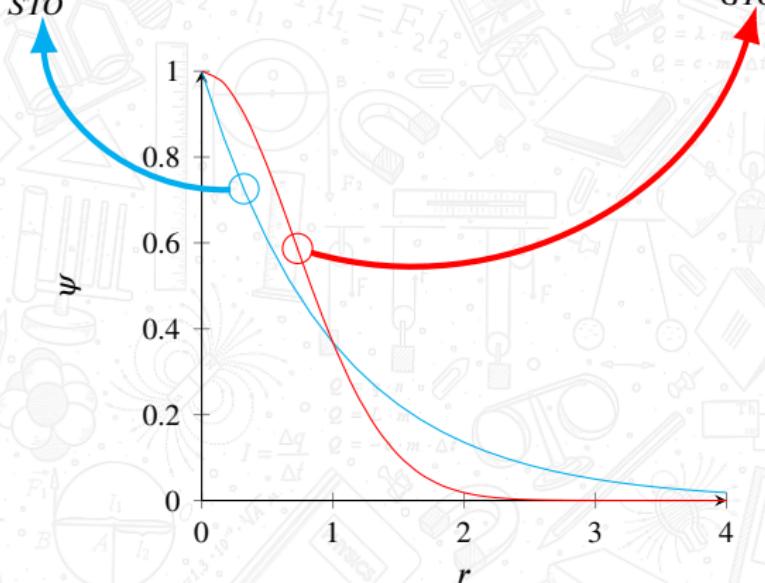
# Базисні функції 1s-STO та 1s-GTO

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

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

STO

GTO



# Недоліки GTO. Контрактація базису

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

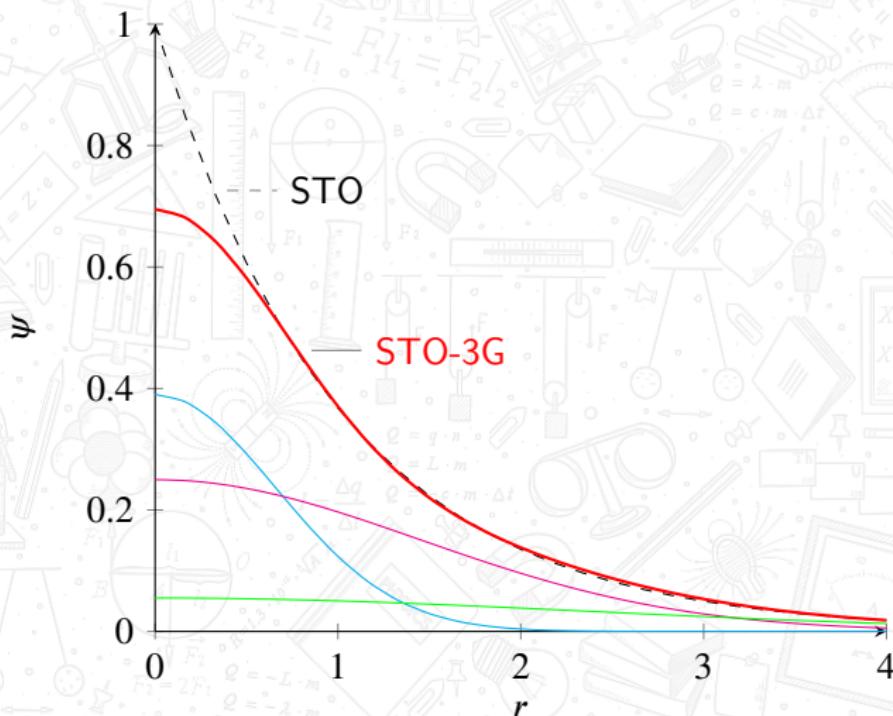
$$\text{STO} \approx \sum \text{GTO},$$

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

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

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



# Розрахунок атома Не в ORCA

inp-файл



! 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 Не в ORCA

Базис STO-6G



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

%basis # minimal basis STO-6G

NewGTO He

S	6	$\alpha_i$	$C_i$
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

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

$$= \sum_{s=1}^6 C_s(1s)_{\text{GTO}}(\alpha_s)$$

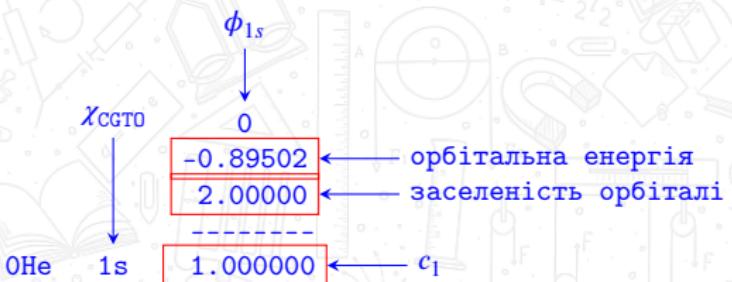
Результатом роботи програми має бути визначення коефіцієнту  $c_1$  та розрахунок властивостей атому на його основі.

# Розрахунок атома Не в ORCA

Результат роботи ORCA



## Атомні орбіталі (MOLECULAR ORBITALS)



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



## 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 Відео та Li Відео

# Уточнення розрахунків

Вибір базису



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.

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  $\chi$  задаються окремими GTO.



# Уточнення розрахунків

double-zeta базис

```

Базис
%basis
NewGTO He
S 3
  1   38.3549367370
  2   5.7689081479
  3   1.2399407035
S 1
  1   0.2975781595
end

```

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

Орбіталі

	0	1
-0.91413	1.39986	
2.00000	0.00000	
-----	-----	-----
0.592081	-1.149818	
0.513586	1.186959	

В результатах розрахунку з'являється ще одна орбіталь  $\phi_1$  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



## 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.: Выща 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 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

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

Хіллераас вибрав функцію основного стану парагелію 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>.
-  *Слєта 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.