

```
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 Cotton & Wilkison, Wiley, 1968, pp. 1013-1014
```

```
cov_radii = { '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' : 0.73, 'Mn' : 0.77, '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 He

## Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

He



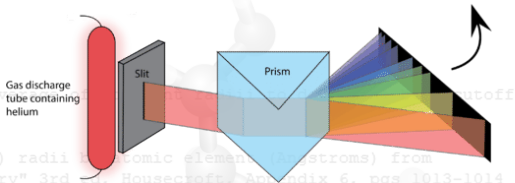
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond a  
bond_thresh = 1.2
```

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

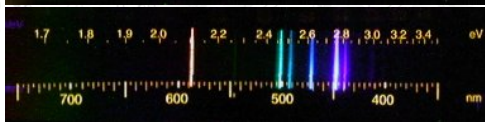
```
cov_radii = { 'H' : 0.37,  
'P' : 1.10, 'S' : 1.05,  
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00,  
'Mg': 0.72, 'Al': 1.19,  
'Ti': 0.86, 'V' : 0.99,  
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.97,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.10
```



H

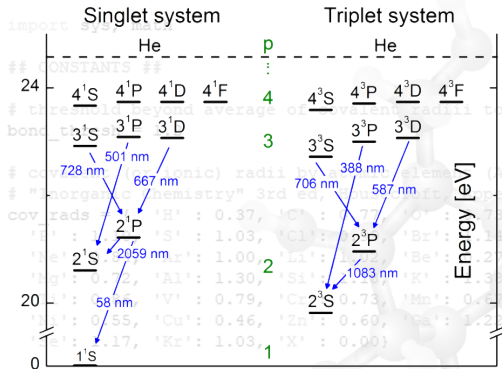


He



Atomic Spectra Database

# Енергетичні рівні атома He



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

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

# Стаціонарне рівняння Шредінгера атома He

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent radii (from Bondi, J. Am. Chem. Soc. 80, 1601 (1958))
# "Inorganic Chemistry", 3rd ed. House of Chemistry, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
```

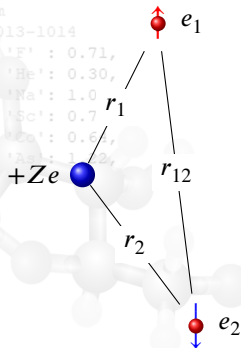
```
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.02, 'Xe': 1.08, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.0,
'Mg': 0.72, 'Al': 1.19, 'Si': 1.11, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.7,
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.6,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.2,
'Se': 1.17, 'Br': 1.13, 'Kr': 1.00, 'Xe': 1.00, 'Rn': 1.00}
```

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

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

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

$\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  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

$$1 \text{ kcal/mol} \approx 4.184 \text{ kJ/mol} \approx 0.043 \text{ eV} \approx 1.6 \times 10^{-3} \text{ a.u. (Hartree)}.$$

- Це порядок величини характерних енергій хімічних процесів: водневих зв'язків, ізомеризацій, активаційних бар'єрів.
- Різниця навіть у  $\sim 1$  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 «*священним 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:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V},$$

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

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

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

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

Перше наближення теорії збурень:

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

# Теорія збурень

Атом гелію

```
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 (Angstrom) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, pp. 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
               'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
               'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, '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,
               'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Fe' : 0.67, 'Co' : 0.61, 'Ni' : 0.64,
               'Cu' : 0.55, 'Zn' : 0.46, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
               'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 1.08, 'Rn' : 1.08 }
```

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

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

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 a bond is considered cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (1s)_1(1s)_2, \quad (1s) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} e^{-Zr}.$$

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

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

```
'H': 0.37, 'He': 0.30, 'Li': 1.02, 'Be': 0.96, 'B': 0.88, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Se': 1.15, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Xe': 1.40, 'Cs': 2.25, 'Ba': 2.22, 'La': 2.27, 'Ce': 2.22, 'Pr': 2.22, 'Nd': 2.22, 'Pm': 2.22, 'Sm': 2.22, 'Eu': 2.22, 'Gd': 2.22, 'Tb': 2.22, 'Dy': 2.22, 'Ho': 2.22, 'Er': 2.22, 'Tm': 2.22, 'Yb': 2.22, 'Lu': 2.22, 'Hf': 1.44, 'Ta': 1.44, 'W': 1.44, 'Re': 1.44, 'Os': 1.44, 'Ir': 1.44, 'Pt': 1.44, 'Au': 1.44, 'Hg': 1.44, 'Tl': 1.44, 'Pb': 1.44, 'Bi': 1.44, 'Po': 1.44, 'At': 1.44, 'Rn': 1.44, 'Fr': 2.22, 'Ra': 2.22, 'Ac': 2.22, 'Th': 2.22, 'Pa': 2.22, 'U': 2.22, 'Np': 2.22, 'Pu': 2.22, 'Am': 2.22, 'Cm': 2.22, 'Bk': 2.22, 'Cf': 2.22, 'Es': 2.22, 'Fm': 2.22, 'Md': 2.22, 'No': 2.22, 'Lr': 2.22, 'X': 0.00
```

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

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
```

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 60th ed., Appendix 6, pgs 1013-1014
```

Експериментальне значення  $-2.9037 \text{ Ха.}$

```
cov_radii = { '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' : 0.43, 'Na' : 1.02,
  'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
  'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
  'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
  'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

## Варіаційний метод

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

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

```
## CONSTANTS ##
```

Застосуємо варіаційний принцип  $\delta E = 0$

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

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

```
# covalent (or ionic) radii in Angstroms
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
```

Варіація умови нормування

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

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

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  $\hat{H}$ :

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

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
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold bond order coefficient
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by Pauling from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radii = { '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': 0.78, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
              'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.77, 'Zn': 0.61, 'Ga': 0.64,
              'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
              'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

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

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

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

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

# Варіаційний метод

Атом гелію

```
import sys, math
```

```
## «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 — ґрунтується на інтуїтивно зрозумілій ідеї **екранування** електронами заряду ядра. Один із електронів екранує заряд ядра, в результаті чого інший електрон «відчуває» не величину  $Z$ , а вже дещо менше її значення  $\zeta$ . Для ефективності екранування вводять величину

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

яка називається **константою екранування**.

# Варіаційний метод

## Атом гелію

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

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

Функціонал енергії матиме вигляд:

$$E = -\zeta^2 - 2(Z-\zeta)\zeta + \frac{5}{8}\zeta = \zeta^2 + \zeta\left(\frac{5}{8} - 2Z\right).$$

Із умови  $\frac{\partial E}{\partial \zeta} = 0$  знаходимо  $\zeta_{\min} = Z - \frac{5}{16}$ . Підставимо значення  $\zeta_{\min}$  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

```
import sys, math
```

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

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

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
```

```
'P' : 1.06, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'Ba' : 2.22, 'La' : 2.22,
'Ne' : 0.38, 'Ar' : 0.98, 'Kr' : 1.16, 'Xe' : 1.40, 'Rn' : 1.20, 'Cs' : 2.43, 'Fr' : 2.43,
'Mg' : 0.72, 'Ca' : 1.97, 'Sr' : 2.15, 'Ba' : 2.22, 'Ra' : 2.22, 'Sc' : 1.86, 'Y' : 1.80, 'Zr' : 1.75,
'Ti' : 1.47, 'V' : 1.33, 'Cr' : 1.28, 'Mn' : 1.27, 'Fe' : 1.25, 'Co' : 1.25, 'Ni' : 1.24, 'Cu' : 1.25, 'Zn' : 1.25, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
```

- Кулонівська взаємодія між електронами зводиться не лише до відштовхування між електронами, а і до ефекту екранування, що відбивається 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)

```
import sys, math
```

```
## CONST
```

```
# the  
bond
```

```
# co  
# "1  
cov_
```

```
'P'
```

```
'Ne':
```

```
'Mg':
```

```
'Ti':
```

```
'Se':
```

```
'Kr':
```

```
'X':
```

```
covalen
```

```
atomic
```

```
House
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

```
:
```

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
```

```
# "1
```

```
cov_
```

```
'P'
```

```
'Ne':
```

```
'Mg':
```

```
'Ti':
```

```
'Se':
```

```
'Kr':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

```
'N':
```

```
'O':
```

```
'P':
```

```
'Q':
```

```
'R':
```

```
'S':
```

```
'T':
```

```
'U':
```

```
'V':
```

```
'W':
```

```
'X':
```

```
'Y':
```

```
'Z':
```

```
'A':
```

```
'B':
```

```
'C':
```

```
'D':
```

```
'E':
```

```
'F':
```

```
'G':
```

```
'H':
```

```
'I':
```

```
'J':
```

```
'K':
```

```
'L':
```

```
'M':
```

# Метод самоузгодженого поля

Метод Хартрі (1927)

```
import sys, math
```

```
## CONST
```

```
# the  
bond
```

```
# co  
# "1  
cov_
```

```
covalen
```

```
atomic
```

```
House
```

```
: 0.77,
```

```
'P': 0.99,
```

```
'Ne': 1.02,
```

```
'Mg': 0.73,
```

```
'Ti': 0.86,
```

```
'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.

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

$$E = \int \psi_1^* \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \psi_1 dV_1 + \int \psi_2^* \left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_2} \right) \psi_2 dV_2 + \int \frac{|\psi_1|^2 |\psi_2|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \int \frac{|\psi_1|^2 |\psi_2|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2.$$

# Метод Хартрі

## Процедура розв'язку рівнянь Хартрі

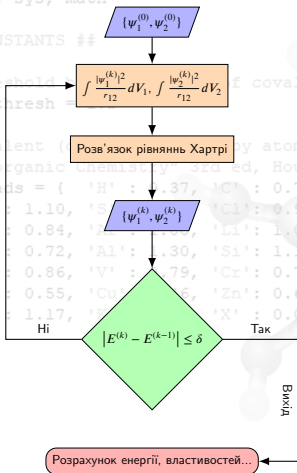
```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold = 1e-6 # f covalent
bond_thresh = 1.0
```

```
# covalent (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry", Housecroft,
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'N': 0.71, 'S': 1.05, 'P': 1.10, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Li': 1.02, 'Be': 0.42, 'B': 0.42, 'C': 0.77, 'N': 0.71, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.73, 'Fe': 0.73, 'Co': 0.73, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.66, 'Zn': 0.60, 'Ga': 0.62, 'Ge': 0.62, 'As': 0.62, 'Se': 1.17, 'Br': 1.14, 'Kr': 0.00 }
```

Продовження ітерацій



**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.

# 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
bond_thresh = 1.2
```

- не враховується принцип Паулі для електронів;

```
# covalent radii of elements in Angstroms
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, 1992
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
              'P': 1.33, 'He': 0.30,
              'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
              'Mg': 0.75, 'Al': 0.75, 'Si': 0.75, 'S': 0.75, 'Cl': 0.75, 'Br': 0.75,
              'I': 0.75, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
              'Ti': 0.67, 'V': 0.67, 'Cr': 0.67, 'Mn': 0.67, 'Ni': 0.65, 'Cu': 0.48, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'As': 1.22,
              'Se': 1.22 }
```

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:

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

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 виводиться на основі варіаційного принципу.

# Метод самоузгодженого поля

## Метод Хартрі-Фока

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

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

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

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \psi_1(\vec{\xi}_1) + \int \frac{|\psi_2(\vec{\xi}_2)|^2}{r_{12}} d(2) \cdot \psi_1(\vec{\xi}_1) - \int \frac{\psi_2(\vec{\xi}_2) \psi_1(\vec{\xi}_2)}{r_{12}} d(2) \cdot \psi_1(\vec{\xi}_1) &= \epsilon_1 \psi_1(\vec{\xi}_1), \\ \hat{h}_2 \psi_2(\vec{\xi}_2) + \int \frac{|\psi_1(\vec{\xi}_1)|^2}{r_{12}} d(1) \cdot \psi_2(\vec{\xi}_2) - \int \frac{\psi_1(\vec{\xi}_1) \psi_2(\vec{\xi}_1)}{r_{12}} d(1) \cdot \psi_2(\vec{\xi}_2) &= \epsilon_2 \psi_2(\vec{\xi}_2). \end{aligned}$$

# Метод самоузгодженого поля

## Метод Хартрі-Фока

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

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.73, 'O' : 0.75, 'F' : 0.71,
  'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.02, 'Br' : 1.33, 'He' : 0.30,
  'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'Mg' : 0.88, 'Na' : 1.02,
  'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.33, 'Sc' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
  'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.75, 'Fe' : 0.62, 'Co' : 0.61, 'Ni' : 0.64,
  'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
  'Se' : 1.17, 'Br' : 1.33, 'Kr' : 1.00, 'Xe' : 1.00, 'Rn' : 1.00 }
```

де  $\hat{F} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}$  — оператор Фока (або фокіан),  
 $\epsilon_1$  та  $\epsilon_2$  — орбітальні енергії електронів.

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



# Метод самоузгодженого поля

## Метод Хартрі-Фока

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

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

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

$$E = 2 \int \psi_1^* \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \psi_1 d(1) + \int \frac{|\psi_1(1)|^2 |\psi_2(2)|^2}{r_{12}} d(1) d(2) - \int \frac{\psi_1(1) \psi_2(2) \psi_2(1) \psi_1(2)}{r_{12}} d(1) d(2) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - (J_{12} - K_{12}).$$

# Метод самоузгодженого поля

## Метод Хартрі-Фока

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

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

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (covalent radii) atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" by Greenwood and Earnshaw, 1984
cov_radii = {'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, 'Kr': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Xe': 1.02,
```

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

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

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

Обмінний інтеграл частково **враховує електронну кореляцію між електронами, що мають однаковий спин**. 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

```
import sys, math
```

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

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

- Враховується принцип Паулі для електронів;

```
# covalent radii of elements from Inorganic Chemistry Periodic Table, 1914
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71, 'P': 1.33, 'He': 0.30, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.75, 'Al': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.65, 'Cu': 0.48, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.22 }
```

- 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'язку рівнянь Хартрі-Фока проводилися за допомогою чисельних методів, а отримані орбіталі були наведені у вигляді таблиць радіальних функцій для різних значень  $r$ , в якості кутових залежностей брались сферичні гармоніки [Hartree D. R. The Calculation of Atomic Structures. Wiley, 1957].

# c ... by atomic element (Angstroms) from  
# "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.

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

```
import sys, math
## 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
# "Organic Chemistry", 4th ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 10-3-10-14
cov_r = {'H': 0.37, 'He': 0.30, 'Li': 1.28, 'Be': 0.35, 'B': 0.88, 'C': 0.76, 'N': 0.71, 'O': 0.66, 'F': 0.64, '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': 0.55, 'Cu': 0.60, 'Zn': 0.65, 'Ga': 1.22, 'Se': 1.17, 'Br': 1.03, 'X': 0.00}
```

Рівняння Хартрі-Фока зводяться до системи  $s$  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:

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

# covalent (or ionic) radii of 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' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 0.99,  
'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)

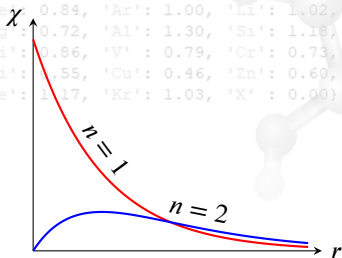
Орбітальна експонента  $\zeta$ :

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

де  $Z$  – заряд ядра,

$\sigma$  – константа екранування,

$n$  – ефективне квантове число.



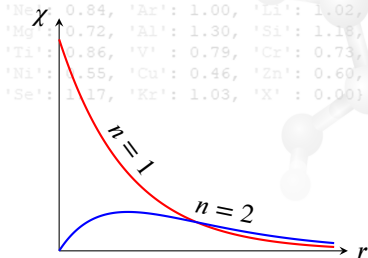
# Метод Хартрі-Фока

## Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

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

# covalent (or ionic) radii of 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' : 0.37, 'B' : 0.88, 'C' : 0.77,  
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.33, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 1.00,  
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.73, 'Fe' : 0.73, 'Co' : 0.73,  
'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)



Радіальні частини STO не мають вузлів і задовольняють асимптотичній поведінці точної хвильової функції поблизу ядра та на великих відстанях від нього. При  $l = n - 1$  STO переходить в АО воднеподібного атома.

# Метод Хартрі-Фока

## Атом гелію

*Roetti C., Clementi E.* Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from  $Z = 2$  to

$Z = 54$ . // J. Chem. Phys. 1974. T. 60. C. 4725—4729

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

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

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 парабелію:

а.о.е.	Метод ХФ	Експеримент
Енергія атома	−2.86	−2.90
Орбітальна 1s енергія	−0.92	−0.90



# Орбіталі гаусового типу (GTO)

Про базиси *Слета Л. О., Іванов В. В.* Квантова хімія. X. : Фоліо, 2007. 443 с. ISBN

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

ISBN 978-0321803450, Chapter 15, 15.4

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

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

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

В 1950 було запропоновано в якості базисних функцій використовувати орбіталі, в яких замість фактора  $e^{-\zeta r}$  вводиться  $e^{-ar^2}$ , 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]

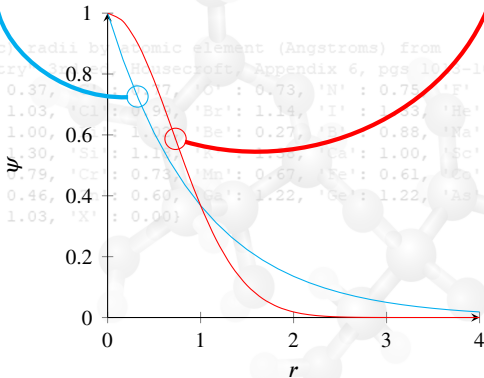
# Базисні функції 1s-STO та 1s-GTO

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

STO

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

GTO



# Недоліки GTO. Контрактація базису

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, Appendix E, pgs 1013-1014
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, '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,
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Br' : 1.19, 'Kr' : 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 контракції STO-3G

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

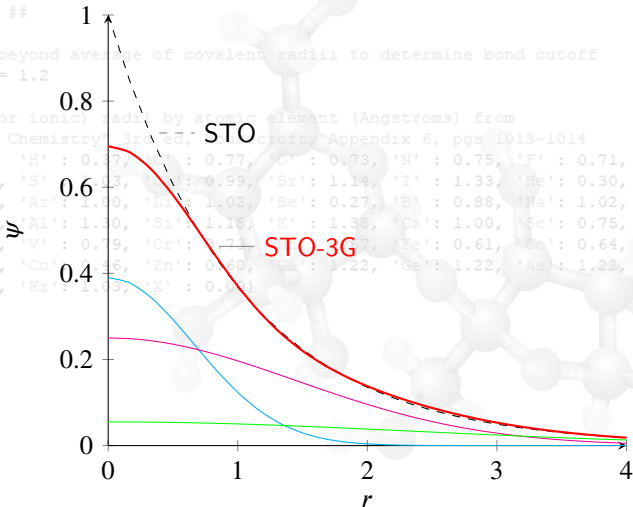
```
## CONSTANTS ##
```

```
# 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, Cotton & Wilkison, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { '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': 1.73, 'Mn': 1.57, '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 }
```



# Розрахунок атома He в ORCA

inp-файл



26

```
import sys, math

! RHF SP

## Comments ##

%basis # minimal basis STO-6G
NewGTO He
S 6
1 0.6598456824E+02 0.9163596281E-02 (Angstroms) from
2 0.1209819836E+02 0.4936149294E-01
3 0.3384639924E+01 0.1685383049E+00
4 0.1162715163E+01 0.3705627997E+00
5 0.4515163224E+00 0.4164915298E+00
6 0.1859593559E+00 0.1303340841E+00
end
end

* xyz 0 1
He 0.00000 0.00000 0.00000
*

%output
Print[ P_Basis ] 2
Print[ P_MOs ] 1
end
```

# Розрахунок атома He в ORCA

Базис STO-6G



26

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
pattern 6
```

```
bond_thresh = 1.2
```

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

```
# NewGTO He
```

```
# S 6
```

```
co 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
```

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

де

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

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

# Розрахунок атома He в ORCA

Результат роботи ORCA



```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

## Атомні орбіталі (MOLECULAR ORBITALS)

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

```
bond_thresh = 1.2
```

$\psi_{1s}$



0

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

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

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,
  'P' : 1.10, 'S' : 1.05, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
  'Ne' : 0.84, 'Ar' : 0.98, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.42, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
  'Mg' : 0.72, 'Al' : 0.51, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
  'Ti' : 0.86, 'V' : 0.75, '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 }
```

$\chi_{\text{CGTO}}$



0He 1s

-0.89502

орбітальна енергія

2.00000

заселеність орбіталі

1.000000

$c_{1s}$

В даному випадку одна 1s-орбіталь атому гелію представляється лише однією s-орбіталлю STO з коефіцієнтом  $c_1 = 1$ . Фактично, програмі навіть не довелось 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_thresh = 1.2

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



```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

Використання однієї STO (мінімальний базис) в якості орбіталі — дає неточний результат. Кращі результати будуть якщо використати дві і більше STO для моделювання атомної орбіталі.

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I' : 1.33, 'He': 0.30,  
'Na': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B' : 0.88, 'Ne': 1.02,  
'C' : 0.75, 'N' : 0.71, 'O' : 0.66, 'F' : 0.72, 'Si': 1.11, 'Al': 0.91,  
'Ti': 1.22, 'V' : 1.22, 'Cr': 1.22, 'Mn': 1.22, 'Fe': 1.22, 'Co': 1.22,  
'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)
```

Базис, в якому атомна орбіталь моделюється двома STO називається двічі розчепленими (**double-zeta**):

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

де кожна STO  $\chi$  задаються окремими GTO.

# Уточнення розрахунків

double-zeta базис



Базис				Орбіталі	
				0	1
%basis				-0.91413	1.39986
NewGTO He				2.00000	0.00000
S 3				-----	-----
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			
S 1					
1	0.2975781595	1.0600000000			
end					
end					

$$\psi_0 = 0.592081 \cdot \sum_{i=1}^3 C_i GTO(\alpha_i) + 0.513586 \cdot C_1 GTO(\alpha_1),$$

В результатах розрахунку з'являється ще одна орбіталь  $\psi_1$  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 ##
```

```
-----  
# total TOTAL SCF ENERGY average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond_thresh = 1.2
```

```
# c Total Energy (ionic) : radii by at-2.85516045 Eh (Angstroms) 1-77.69287 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' : 1.03, 'Cl' : 0.00000000 Eh, 'I' : 1.33 0.00000 eV, 30,  
'Electronic Energy' : 1.00, 'Li' : 1-2.85516045 Eh, 'B' : 0.8-77.69287 eV, 02,  
'One Electron Energy' : 30, 'Si' : 1-3.88201183 Eh, 'Ca' : 1-105.63491 eV, 75,  
'Two Electron Energy' : 79, 'Cr' : 0.1.02685138 Eh, 'Fe' : 0.627.94205 eV, 64,  
'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
```

## Врахування кореляції електронів

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

Хвильова функція задана у вигляді детермінанту Слейтера враховує лише один тип у кореляції електронів, який пов'язаний з орієнтацією спінів (два електрона з однаковими спінами тримаються подалі один від одного, зменшуючи енергію взаємодії між ними).

Для електронів з різнонапрямленими спінами такої кореляції немає, оскільки обмінний інтеграл дорівнює нулю. Тому для парагелію допускається, що рух кожного з електронів відбувається незалежно від іншого.

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

# Чи є життя після Хартрі-Фока?

Врахування кореляції електронів

```
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 cutoff
bond_thresh = 1.2
```

Хіллераас вибрав функцію основного стану парагелію 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_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.73, 'O': 0.75, 'F': 0.71,
              'Si': 1.10, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Ag': 0.90,
              'Cu': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
```

де параметр  $a$  який можна підібрати варіаційними методами і який враховує кореляцію (при  $a = 0$  кореляції нема).

```
'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,
```

---

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](https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1304/1304.2988.pdf). — 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. — 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>.

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

 *Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К.* — Химическая связь. — К. : Вища школа, 1975. — 303 с.