

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which we consider two atoms bonded  
bond_thresh = 1.2
```

```
# 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, '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' : 1.28, 'Be' : 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' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,  
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

# Рівняння Хартрі-Фока

## Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

# П. А. М. Дірак

1928, релятивістське рівняння руху електрона (ферміонів)

```
import sys, math
```



$$i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu\psi - mc\psi = 0$$

*«Нарешті, основні фізичні закони необхідні для побудови математичної теорії здебільшого фізики і всієї хімії, повністю відомі, і єдина складність полягає в тому, що в результаті застосування цих законів ми приходимо до дуже складних для розв'язання рівнянь»*

Dirac P.A.M. Quantum Mechanics of Many Electron Systems // Proceedings of the Royal Society A123 (1929): 713.

# Гамільтоніан електронної підсистеми системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average covalent radii is determined by cutoff
bond_thresh = 1.2
```

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

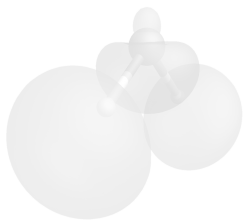
```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft & Sharpe, 1992, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, '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, 'Na' : 1.02, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.85,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'V' : 1.25, 'Cr' : 1.28, 'Mn' : 1.39, 'Fe' : 1.25, 'Co' : 1.25,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.73, 'Ni' : 0.63, 'Cu' : 0.60, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 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 }
```

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \dots =$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{\alpha}^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_{\alpha}}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j, j \neq i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} +$$

$$+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta, \alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha \beta}} + \hat{\epsilon}_{Orb-Spin} + \hat{\epsilon}_{Spin-Spin} + \hat{\epsilon}_{Orb-Orb},$$



# Задача

Необхідно розв'язати електронне рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}_e \Phi(\vec{\xi}) = E_e(\vec{R}) \Phi(\vec{\xi})$$

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

знайшовши хвильову функцію всіх  $N_e$  електронів, що у нас є, і їх енергію в полі ядер. Хвильова функція у нас залежить

- від  $3N_e$  просторових змінних  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ , що описують стан кожного електрона в просторі;
- від  $N_e$  ступенів свободи, що описують орієнтацію спінів електронів в просторі  $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N_e})$ .

Спінкові змінні відрізняються від просторових тим, що вони відсутні в електронному гамільтоніані, тобто ніякого вкладу в енергію в нашому наближенні вони не вносять.

В підсумку ми маємо  $4N_e$  ступенів свободи:

$$\vec{\xi} = (\underbrace{\vec{r}_1}_{\xi_1}, \underbrace{\vec{r}_2}_{\xi_2}, \dots, \underbrace{\vec{r}_{N_e}}_{\xi_{N_e}})$$

# Принцип Паулі

сформульовано Вольфгангом Паулі 1925 року

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# through covalent  
bond_
```

```
# cov  
# "In  
cov_r
```

```
'P'  
'Ne'  
'Mg'  
'Ti'  
'Ni'  
'Se'
```



```
covalen
```

```
y atomic  
d, House  
: 0.77,  
: 0.99,  
: 1.02,  
: 1.16,  
: 0.73,  
: 0.60,  
: 0.00]
```

Система частинок з напівцільими спінами, — система ферміонів, — має описуватися хвильовою функцією, яка змінює знак при перестановці координат і спінових змінних будь-якої пари. Під перестановкою місцями розуміють «обмін» як просторовими, так і спіновими змінними будь-яких двох частинок. Тобто функція має бути *антисиметричною* по відношенню до перестановки місцями двох довільних електронів, наприклад  $i$ -го і  $j$ -го:

$$\begin{aligned}\Phi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_{N_e}) &= \\ &= -\Phi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_{N_e})\end{aligned}$$

# Система невзаємодіючих частинок

## Представлення Хартрі

Якби електронний гамільтоніан мав вигляд (без електрон-електронної взаємодії):

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which covalent radii are used
bond_thresh = 1.2
```

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

```
# "https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/51/10/2031/1294111/10.1063-1.1713111.pdf"
cov_radii = {'H': 0.37, 'He': 0.30, 'Li': 0.77, 'Be': 0.42, 'B': 0.73, 'C': 0.75, 'N': 0.75, 'O': 0.74, 'F': 0.71, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'K': 1.16, 'Ca': 0.99, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.61, 'Mn': 0.64, 'Fe': 0.55, 'Co': 0.46, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Br': 1.03, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i,$$

хвильову функцію для всіх електронів можна було представити у вигляді:

$$\Phi(\vec{\xi}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\vec{\xi}_i),$$

Представлення багатоелектронної хвильової функції виражається через добуток одноелектронних називається *представленням Хартрі*.

Не враховується симетрія хвильової функції  $\Rightarrow$  суперечить принципу Паулі

# Хвильова функція невзаємодіючих частинок

## Орбіталі

Одноелектронна функція називається **спін-орбіталлю**, оскільки вона залежить як від спінових змінних  $\sigma$  так і від просторових координат  $\vec{r}$ .

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

$$\varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i),$$

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Organic Chemistry" 3rd ed. Housecroft, Appendix C, pgs 1013-1014
cov_r = {'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 1.23, 'Be': 0.36, 'B': 0.87, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'Ne': 0.64, 'Na': 1.90, 'Mg': 1.73, 'Al': 1.19, 'Si': 1.11, 'P': 1.06, 'S': 1.04, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.94, 'K': 2.27, 'Ca': 1.97, 'Sc': 1.86, 'Ti': 1.78, 'V': 1.71, 'Cr': 1.63, 'Mn': 1.55, 'Fe': 1.46, 'Co': 1.43, 'Ni': 1.41, 'Cu': 1.35, 'Zn': 1.31, 'Ga': 1.26, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Br': 1.14, 'Kr': 1.10, 'Rb': 2.48, 'Sr': 2.11, 'Y': 2.02, 'Zr': 1.90, 'Nb': 1.86, 'Mo': 1.84, 'Tc': 1.81, 'Ru': 1.78, 'Rh': 1.76, 'Pd': 1.74, 'Ag': 1.71, 'Cd': 1.68, 'In': 1.64, 'Sn': 1.61, 'Sb': 1.58, 'Te': 1.55, 'I': 1.51, 'Xe': 1.48, 'Ba': 2.53, 'La': 2.37, 'Ce': 2.37, 'Pr': 2.37, 'Nd': 2.37, 'Pm': 2.37, 'Sm': 2.37, 'Eu': 2.37, 'Gd': 2.37, 'Tb': 2.37, 'Dy': 2.37, 'Ho': 2.37, 'Er': 2.37, 'Tm': 2.37, 'Yb': 2.37, 'Lu': 2.37, 'Hf': 1.78, 'Ta': 1.78, 'W': 1.78, 'Re': 1.78, 'Os': 1.78, 'Ir': 1.78, 'Pt': 1.78, 'Au': 1.78, 'Hg': 1.78, 'Tl': 1.78, 'Pb': 1.78, 'Bi': 1.78, 'Po': 1.78, 'At': 1.78, 'Rn': 1.78, 'Fr': 2.48, 'Ra': 2.48, 'Ac': 2.37, 'Th': 2.37, 'Pa': 2.37, 'U': 2.37, 'Np': 2.37, 'Pu': 2.37, 'Am': 2.37, 'Cm': 2.37, 'Bk': 2.37, 'Cf': 2.37, 'Es': 2.37, 'Fm': 2.37, 'Md': 2.37, 'No': 2.37, 'Lr': 2.37}
```

Так як гамільтоніан не враховує спін-орбітальну взаємодію, то спін-орбіталі в свою чергу можна представити у вигляді добутку координатної та спінової функцій:

$$\varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) = \phi_i(\vec{r}_i) \gamma_i(\sigma_i), \quad \text{де } \gamma = \alpha \text{ (або } \uparrow), \beta \text{ (або } \downarrow)$$

Координатна функція  $\phi_i(\vec{r}_i)$  називається **орбіталлю**.

Кожна спін-орбіталь нормована на одиницю

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^*(\vec{r}_i, \sigma_i) \varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) dx_i dy_i dz_i d\sigma_i = 1$$

# Хвильова функція невзаємодіючих частинок

## Орбіталі

Одноелектронна функція називається **спін-орбіталлю**, оскільки вона залежить як від спінових змінних  $\sigma$  так і від просторових координат  $\vec{r}$ .

$$\varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i),$$

Так як гамільтоніан не враховує спін-орбітальну взаємодію, то спін-орбіталь в свою чергу можна представити у вигляді добутку координатної та спінової функцій:

$$\varphi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) = \phi_i(\vec{r}_i) \gamma_i(\sigma_i), \quad \text{де } \gamma = \alpha \text{ (або } \uparrow), \beta \text{ (або } \downarrow)$$

Координатна функція  $\phi_i(\vec{r}_i)$  називається **орбіталлю**.

Для спінових частин

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = \int \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma) d\sigma = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \int \alpha^*(\sigma) \beta(\sigma) d\sigma = 0.$$



# Детермінант Слейтера

У випадку  $N_e$  невзаємодіючих частинок:

$$\Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{\vec{k}} (-1)^{p(\vec{k})} \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\vec{\xi}_i),$$

де  $\vec{k} = \{k_1, k_2, \dots, k_{N_e}\}$  — набір перестановок, а  $p(\vec{k})$  — парність цих перестановок (+1 — для парних, -1 — для непарних).

## Принцип заборони Паулі

Одну орбіталь можуть займати не більш як два електрони з антипаралельними спінами.

# Варіаційний принцип

Енергія системи в в квантовій механіці  $E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$

Енергія системи — функціонал від функції стану  $\Phi$  системи!

## Варіаційний принцип

Справжні функції, які описують систему отримують є розв'язками диференціальних рівнянь, які можна отримати із умови мінімуму функціоналу енергії.

$$\delta E[\Phi] = 0$$

Разом з варіацією умови нормування  $\delta \int \Phi^* \Phi d\xi = 0$  (метод невизначених множників Лагранжа)

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

варіація функціоналу енергії дає нам рівняння Шредінгера.

# Варіаційний принцип

Енергія системи в квантовій механіці  $E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$

Енергія системи — функціонал від функції стану  $\Phi$  системи!

## Варіаційний принцип

Справжні функції, які описують систему отримують є розв'язками диференціальних рівнянь, які можна отримати із умови мінімуму функціоналу енергії.

$$\delta E[\Phi] = 0$$

Якщо на хвильову функцію не накладати жодних умов (крім умови нормування) — варіаційний принцип еквівалентний розв'язуванню рівняння Шредінгера.

# Одноелектронне наближення

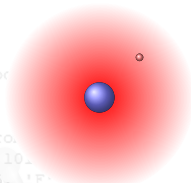
## Одноелектронне наближення

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold for bond order calculation
bond_thresh = 1.2

# coverage of atomic orbitals
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 10-11
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,
             'K' : 0.73, 'Ca' : 1.30, 'Sc' : 1.18, 'Ti' : 1.16, 'V' : 1.14, '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' : 1.11, 'Se' : 1.11, 'Br' : 1.13, 'Kr' : 1.11, 'Xe' : 1.11, 'Rn' : 1.11 }
```



Плюси цієї моделі:

- 👍 Кожен електрон описується своєю орбіталлю.
- 👍 Хвильову функцію системи електронів можна описати як функцію незалежних частинок — у вигляді **одного єдиного детермінанту Слейтера**.

Рівняння для орбіталей можна знайти з варіаційного принципу.

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

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

Енергія обчислена за наближеною функцією  $\tilde{\Phi}$  буде о

'Ni': 0,55, 'Cu': 0,46, 'Zn': 0,60, 'Ga': 1,22, 'In': 1,22, 'Ag': 1,22,

$$E_{\min} \geq E_0$$

Енергія системи, знайдена в одноелектронному наближенні буде більше точного значення енергії основного стану системи.

# Правила Слейтера

Без виведення

Середнє значення одностинкового оператора  $\hat{A} = \sum_{l=1}^{N_e} \hat{a}_l$ .

Діагональний елемент:

$$\langle \Phi_n | \hat{A} | \Phi_n \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) | \hat{a} | \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \rangle$$

дорівнює сумі діагональних елементів спин-орбіталей функцій з набору, на якому побудований детермінант Слейтера.

В скороченому вигляді

$$\langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) | \hat{a} | \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \rangle = \langle i | \hat{a} | j \rangle$$

# Правила Слейтера

Без виведення

Середнє значення двочастинкового оператора  $\hat{B} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \hat{b}_{ij}$ .

Діагональний елемент:

$$\langle \Phi_n | \hat{B} | \Phi_n \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left( \langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') | \hat{b}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') | \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') \rangle + \langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') | \hat{b}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') | \varphi_{k_j}(\vec{\xi}) \varphi_{k_i}(\vec{\xi}') \rangle \right)$$

В скороченому вигляді

$$\langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') | \hat{b}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') | \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') \rangle - \langle \varphi_{k_i}(\vec{\xi}) \varphi_{k_j}(\vec{\xi}') | \hat{b}(\vec{\xi}, \vec{\xi}') | \varphi_{k_j}(\vec{\xi}) \varphi_{k_i}(\vec{\xi}') \rangle = \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle$$

# Рівняння Хартрі-Фока

Що будемо варіювати?

Гамільтоніан

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

Обираємо одноелектронне (однодетермінантне) наближення:

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

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.71, 'F': 0.71,
              'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 0.94, 'I': 1.02, 'Se': 0.30,
              'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.21, 'B': 0.88, 'K': 1.02,
              'Na': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.16, 'V': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 1.04,
              'Mn': 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 }
```

$$\Phi_e \approx \Phi_0 = \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}.$$

Записуємо функціонал енергії і використовуємо правила

Слейтера:

$$E[\Phi_0] = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle i | \hat{h}_i | i \rangle_{\vec{\xi}} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left( \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ij \right\rangle_{\vec{\xi}, \vec{\xi}'} - \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ji \right\rangle_{\vec{\xi}, \vec{\xi}'} \right)$$



# Рівняння Хартрі-Фока

Одночастинковий та двочастинкові інтеграли

Одночастинковий інтеграл  $h_i = \int \varphi_i(\vec{\xi}_i) \hat{h}_i \varphi_i(\vec{\xi}_i) d\xi$

Кулонівський інтеграл

```
## CONSTANTS ##
```

$$J_{ij} = \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ij \right\rangle_{\vec{\xi}, \vec{\xi}'} = \iint \varphi_i(\vec{\xi}) \varphi_j(\vec{\xi}') \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(\vec{\xi}) \varphi_j(\vec{\xi}') d\xi d\xi',$$

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

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

```
cov = {'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': 0.27, 'Ba': 0.88, 'Na': 1.02,
```

```
'Mg': 0.72, 'Al': 0.38, 'Si': 1.18, 'P': 1.03, 'S': 1.00, 'Se': 0.75,
```

```
'Ti': 1.35, 'V': 0.93, 'Cr': 0.93, 'Mn': 0.93, 'Fe': 0.93, 'Co': 0.93,
```

```
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.75, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
```

```
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

Обмінний інтеграл

$$K_{ij} = \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| ji \right\rangle_{\vec{\xi}, \vec{\xi}'} = \iint \varphi_i(\vec{\xi}) \varphi_j(\vec{\xi}') \frac{1}{r_{ij}} \varphi_j(\vec{\xi}) \varphi_i(\vec{\xi}') d\xi d\xi'.$$

$$E[\Phi_0] = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}).$$

# Рівняння Хартрі-Фока

## Процедура варіювання

$$\Phi_0 + \delta_k \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k + \delta\varphi_k, \dots, \varphi_{N_e}\}$$

$$\delta E[\Phi_0] = \langle \delta_k \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle + \dots$$

Але однієї варіації енергії нам не достатньо, тому треба накласти додаткові умови на наші спин-орбіталі, а саме вимогу ортогональності:

$$L = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \varepsilon_{ij} (\langle i | j \rangle - \delta_{ij}),$$

де  $\varepsilon_{ij}$  — невизначені множники Лагранжа:

$$\delta_k L = \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_{kj} \langle \delta k | j \rangle = 0,$$

## Рівняння Хартрі-Фока

```
import sys, math
```

```
## CONE  $\langle \delta k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \langle \delta k j | \frac{1}{r} | k j \rangle - \langle \delta k j | \frac{1}{r} | j k \rangle \right) -$ 
```

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms)  $-\sum_{k=1}^{N_e} \epsilon_{kj} \langle \delta k | j \rangle = 0$ 
```

```
# "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,
```

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
```

```
'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, 'As' : 1.20,
```

```
'Sb' : 1.17, 'Kr' : 1.08, 'Xe' : 1.08, 'Rn' : 1.08 }
```

Винесемо  $\langle \delta k | = \int \delta \varphi_k d\xi_k$  за дужки і отримаємо:

$$\hat{h} \varphi_k(\vec{\xi}) + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| k j \right\rangle_{\vec{\xi}'} - \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| j k \right\rangle_{\vec{\xi}'} \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \sum_{j=i}^{N_e} \epsilon_{kj} \varphi_j(\vec{\xi}).$$

Кулонівський оператор

$$\hat{f}_j \varphi_k(\vec{\xi}) = \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| k j \right\rangle_{\vec{\xi}'} = \left( \int \varphi_j(\vec{\xi}') \frac{1}{r} \varphi_j(\vec{\xi}') d\xi' \right) \cdot \phi_k(\vec{\xi}).$$

## Рівняння Хартрі-Фока

```
import sys, math
## CONE
<math>\langle \delta k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \langle \delta k j | \frac{1}{r} | k j \rangle - \langle \delta k j | \frac{1}{r} | j k \rangle \right) -
# threshold beyond average covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
- \sum_{k=1}^{N_e} \epsilon_{kj} \langle \delta k | j \rangle = 0
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms)
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs. 13-1014
cov_rad = { '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,
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.16, '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, 'As' : 1.20,
'S' : 1.07, 'Kr' : 1.08, 'Xe' : 1.40, 'Rn' : 1.40 }
Винесемо <math>\langle \delta k | = \int \delta \varphi_k d\xi_k</math> за дужки і отримаємо:
<math>\hat{h} \varphi_k(\vec{\xi}) + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \langle j | \frac{1}{r} | k j \rangle_{\vec{\xi}'} - \langle j | \frac{1}{r} | j k \rangle_{\vec{\xi}'} \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \sum_{j=i}^{N_e} \epsilon_{kj} \varphi_j(\vec{\xi}).</math>
```

Обмінний оператор

$$\hat{K}_j \varphi_k(\vec{\xi}) = \left\langle j \left| \frac{1}{r} \right| j k \right\rangle_{\vec{\xi}'} = \left( \int \varphi_j(\vec{\xi}') \frac{1}{r} \varphi_k(\vec{\xi}') d\xi' \right) \cdot \phi_j(\vec{\xi}).$$

# Рівняння Хартрі-Фока

$$\hat{h}\varphi_k(\vec{\xi}) + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( J_j(\vec{\xi}') - K_j(\vec{\xi}') \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \sum_{j=1}^{N_e} \epsilon_{kj} \varphi_j(\vec{\xi}).$$

Використаємо той факт, що за допомогою унітарного перетворення всередині набору функцій  $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}$ , ми можемо діагоналізувати матрицю  $\epsilon_{kj}$  при цьому не зіпсувавши ліву частину рівняння. А значить в правій частині буде стояти тільки  $\epsilon_{kk}\varphi_k = \epsilon_k\varphi_k$ .

$$\left( \hat{h} + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left( \hat{J}_j(\vec{\xi}') - \hat{K}_j(\vec{\xi}') \right) \varphi_k(\vec{\xi}) \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \epsilon_k \varphi_k(\vec{\xi}).$$

# Рівняння Хартрі-Фока

Канонічний вигляд рівнянь Хартрі-Фока

```
import sys, math
```

```
## COMMENTS ##
# threshold by average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.0
```

$$\left( \hat{h} + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_k(\vec{\xi}) \right) \varphi_k(\vec{\xi}) = \epsilon_k \varphi_k(\vec{\xi}), \quad k = 1, \dots, N_e$$

```
# cov_rads (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Greenwood & Earnshaw, 1984, pp 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' : 1.33, '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' : 0.78, 'Cr' : 0.71, 'Fe' : 0.67, 'Co' : 0.61, 'Ni' : 0.64,
             'Cu' : 0.59, 'Zn' : 0.46, 'Ga' : 0.60, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
             'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'Xe' : 0.00 }
```

або

$$\hat{F}_k \varphi_k(\vec{\xi}) = \epsilon_k \varphi_k(\vec{\xi}),$$

$\hat{F}_k$  — фокіан (оператор Фока).

Рівняння Хартрі-Фока — одне из головних рівнянь квантової хімії!

# Рівняння Хартрі-Фока

Фізичний зміст отриманих рівнянь

$$\hat{F}_k \varphi_k(\vec{\xi}) = \epsilon_k \varphi_k(\vec{\xi}),$$

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
bond_thresh = 0.5
```

$\hat{F}_k$  — фокіан (оператор Фока).

Наближення Хартрі-Фока зводиться до апроксимації точного електронного гамільтоніана  $\hat{H}$  сумою одноелектронних операторів операторів Фока:

$$\hat{H}_e \rightarrow \hat{\hat{H}}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{F}_i = \sum_{i=1}^{N_e} (\hat{h}_i + \hat{V}_i),$$

де оператори  $\hat{V}_i$  визначаються середнім електростатичним полем, яке діє на кожен електрон з боку всіх інших електронів системи.

Це додаткове поле є самоузгодженим, тобто змінюється при зміні стану електрона, що знаходиться в цьому полі.

# Рівняння Хартрі-Фока

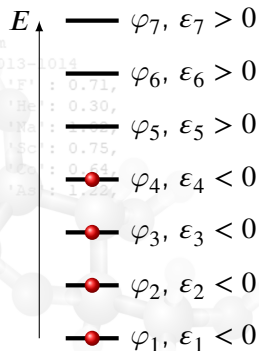
Канонічні орбіталі. Віртуальні орбіталі. Aufbau принцип

## Канонічні орбіталі

Орбіталі, одержувані при розв'язку рівнянь Хартрі-Фока називають канонічними.

Число розв'язків рівнянь Хартрі-Фока в загальному випадку нескінченно велике.

В якості спін-орбіталей, що займають електронами, зазвичай вибирають  $N$  розв'язків канонічних рівнянь Хартрі-Фока, що відповідають найменшим енергій орбіталей і з них будують детермінант Слейтера. Всі інші орбіталі, які виявились незайнятими — називають **віртуальними орбіталями**.





# Рівняння Хартрі-Фока

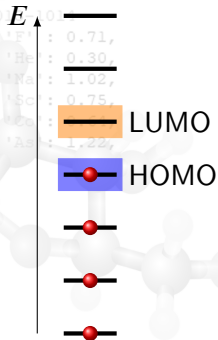
Канонічні орбіталі. Віртуальні орбіталі. Aufbau принцип

## Канонічні орбіталі

Орбіталі, одержувані при розв'язку рівнянь Хартрі-Фока називають канонічними.

Орбіталь, яка серед заповнених в основному стані має найбільшу енергію позначається аббревіатурою ВЗМО (вища зайнята молекулярна орбіталь) або частіше англійською аббревіатурою HOMO (highest occupied molecular orbital).

Наступна по енергії орбіталь називається НВМО (нижча вакантна молекулярна орбіталь) або LUMO (lowest unoccupied molecular orbital — нижча незаповнена молекулярна орбіталь).



# Розподіл електронної густини

Розв'язок електронного рівняння Шредінгера  $\Phi$  згідно інтерпретації Борна

$$dW = \Phi^*(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_e}) \Phi(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_e}) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e}.$$

є імовірністю одночасного знаходження першого електрона в елементі  $d\xi_1$  координатно-спінового простору, другого — в елементі  $d\xi_2$  і т. д. Для прикладних задач цікаво розподіл електронної густини в **тривимірному просторі**, що визначає різноманітні властивості системи і який можна **визначити експериментально** — наприклад методом електронографії.

$$\rho(\vec{r}) = N_e \int |\Phi|^2 d\sigma_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e}, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N_e$$

# Розподіл електронної густини

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
# 'P' : 1.10, 'S' : 1.03, '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' : 0.78, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
# 'Ni': 0.59, 'Cu': 0.60, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
# 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00}
```

$$\rho(\vec{r}) = N_e \int |\Phi|^2 d\sigma_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e}, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N_e$$

Для одностерміантного наближення

$$\Phi_0 = \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}.$$

електронна густина

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i|^2,$$

$\phi_i$  — орбіталі.

# Теорема Купманса

Сумарна орбітальних енергій і повна енергія системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.
# covalent (or atomic) radii by atomic element (Angstroms) 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,
              'B' : 0.84, 'Al' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'Mg' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'K' : 1.13, 'Ca' : 1.03, 'Sc' : 0.93, 'Ti' : 0.93, 'V' : 0.93, 'Cr' : 0.93,
              'Mn' : 0.93, 'Fe' : 0.93, 'Co' : 0.93, 'Ni' : 0.93, 'Cu' : 0.93, 'Zn' : 0.93,
              'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22, 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

Домножимо ці канонічні рівняння на  $\varphi_k(\vec{\xi})$  і проінтегруємо за просторовими та спіновими координатами:

$$\epsilon_k = \langle k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj}),$$

де  $J_{kj}$  та  $K_{kj}$  — кулонівський та обмінний інтеграли.

# Теорема Купманса

Сумарна орбітальних енергій і повна енергія системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

де  $J_{kj}$  та  $K_{kj}$  — кулонівський та обмінний інтеграли.

Хартрі-Фоківська енергія системи:

```
# cov_rad = {'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 0.38, 'Be': 0.35, 'B': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.73, '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': 0.38, 'C': 0.88, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.19, 'Si': 1.11, 'P': 1.06, 'S': 1.00, 'Se': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.74, 'Cr': 0.67, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.64, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.51, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

$$E = \sum_{k=1}^{N_e} \langle k | \hat{h} | k \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj})$$

$$\sum_{k=1}^{N_e} \epsilon_k = E + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj})$$

# Теорема Купманса

Сумарна орбітальних енергій і повна енергія системи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

де  $J_{kj}$  та  $K_{kj}$  — кулонівський та обмінний інтеграли.

```
# 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, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
               'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
               'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Na': 0.88, 'K': 1.02,
               'Mg': 0.72, 'Al': 1.10, 'Fe': 1.17, 'Se': 0.75,
               'Ti': 0.86, 'V': 1.10, 'Cr': 0.73, 'Mn': 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, 'Xe': 0.99 }
```

$$\sum_{k=1}^{N_e} \epsilon_k = E + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj})$$

Орбітальна енергія  $\epsilon_k$  — це енергія  $k$ -го електрона в полі ядер і інших електронів, і в неї входить енергія взаємодії (кулонівська і обмінна) цього  $k$ -го електрона з усіма іншими. І коли ми складаємо орбітальні енергії, виходить, що всі ці електрон-електронні взаємодії ми враховуємо двічі, що і дає різницю з повною електронною енергією.

# Теорема Купманса

```
import sys, math
```

$$\varepsilon_k = \langle k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj}),$$

```
## CONSTANTS ##
```

де  $J_{kj}$  та  $K_{kj}$  — кулонівський та обмінний інтеграли.

Нехай ми швидко позбулися одного з електронів в системі (з номером  $k$ ), та так швидко, що електронна структура, що залишилась, **не встигла відрелаксувати**, і всі електрони так і залишився (тимчасово) сидіти на своїх місцях.

Порахуємо енергію, яку нам необхідно затратити на подібний процес (**процес іонізації**). Цю величину позначимо як IP (ionization potential):

$$IP = E_{N_e-1} - E_{N_e}.$$

# Теорема Купманса

## Потенціал іонізації

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionic) radii (atomic elements) from
# "Inorganic Chemistry" by Greenwood and Earnshaw, p. 3
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, '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, 'Kr': 1.02, 'Be': 0.88, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
               'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.16, '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': 0.42, 'As': 1.22,
               'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

$$E_{N_e} = \sum_{i=1}^{N_e} \langle i | \hat{h} | i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) .$$

$$E_{N_e-1} = \sum_{i=1}^{N_e} \langle i | \hat{h} | i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) .$$

$$\text{IP} = E_{N_e-1} - E_{N_e} = -\epsilon_k .$$

## Теорема Купманса

Потенціал іонізації  $k$ -го електрона — це його канонічна орбітальна енергія зі знаком мінус.



# Теорема Купманса

Швидке приєднання додаткового електрона організувати досить складно, зазвичай електронна оболонка встигає пристосуватися до поповнення. Представимо можливість такої оцінки. ##

# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond Посадимо електрон на  $l$ -ту оболонку

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft & Keay, Appendix 6, pgs 101-104

$$E_{N_e+1} = E_{N_e} + \langle l | \hat{h} | l \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} (J_{il} - K_{il}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) =$$

'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'B': 0.88, 'C': 0.75, 'N': 0.71, 'O': 0.68, 'F': 0.64, 'P': 1.03, 'S': 1.03, 'Cl': 1.03, 'Br': 1.13, 'I': 1.33, '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, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00

$$= E_{N_e} + \sum_{j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) = E_{N_e} + \varepsilon_l.$$

Енергія приєднання електрона, або **спорідненість до електротрона** EA (electronic affinity) виражається як:

$$EA = E_{N_e+1} - E_{N_e} = \varepsilon_l$$

# Теорема Купманса

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Енергія приєднання електрона, або **спорідненість до електротрона** EA (electronic affinity) виражається як:

$$EA = E_{N_e+1} - E_{N_e} = \epsilon_l$$

```
# 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' : 1.03, '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' : 1.14, 'Kr' : 1.14, 'Xe' : 1.40, 'Rn' : 1.40 }
```

На відміну від IP —процес приєднання електрона системою повинен бути добровільним, молекула повинна «заплатити» нам за нову придбану енергією, тому, якщо все добре  $EA < 0$ .

# Методи Хартрі-Фока

## Необмежений по спіну метод Хартрі-Фока (UHF)

```
import sys, math
```

```
## UHF
```

Якщо електрони в атомі з різними спінами займають різні орбіталі — варіант методу називається *не обмеженим* по спіну методом Хартрі-Фока (Unrestricted Hatree-Fock Method).

```
# 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, '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' : 1.52, 'Na' : 1.91, 'K' : 2.27, 'Ca' : 1.97, 'Sc' : 0.75,
```

```
'Ti' : 0.75, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'Mg' : 1.38, 'Ga' : 1.00, 'Fe' : 0.64,
```

```
'V' : 0.86, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Ni' : 0.61, 'Co' : 0.64,
```

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

```
'S' : 1.17, 'R' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \det\{\phi_1\alpha, \phi_2\alpha, \dots, \phi_{N_\alpha+1}\beta, \dots, \phi_N\beta\}$$

$$\hat{F}^{(\alpha)} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\alpha} (J_j - K_j) + \sum_{j=N_\alpha+1}^N J_j.$$

$$\hat{F}^{(\beta)} = \hat{h} + \sum_{j=N_\alpha+1}^N (J_j - K_j) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} J_j.$$

# Методи Хартрі-Фока

## Обмежений метод Хартрі-Фока (RHF)

```
import sys, math
```

```
## RHF
```

Якщо електрони в атомі з різними спінами попарно займають однакову орбіталь (замкнена електронна оболонка) — детермінант Слейтера описує синглетний стан системи, а варіант називається обмеженим методом Хартрі-Фока (Restricted Hatree-Fock Method).

```
# c 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' : 0.71,
'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' : 0.74, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Fe' : 0.75, 'Co' : 0.75,
'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}
```

$$N_{\alpha} = N_{\beta} = N/2$$

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \det\{\phi_1\alpha, \phi_2\alpha_2, \dots, \phi_{N_{\alpha}+1}\beta, \dots, \phi_N\beta\}$$



$$\phi_3 = \phi_6$$



$$\phi_2 = \phi_5$$



$$\phi_1 = \phi_4$$

$$\phi_1 = \phi_{N_{\alpha}+1}, \dots, \phi_{N_{\alpha}} = \phi_N$$

Оператор Фока приймає вигляд

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_j - K_j) .$$

# Рівняння Хартрі-Фока

## Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

Шукати функції в загальному вигляді, а тим більше тривимірні ніхто не вміє. Однак, якщо ми прийнемо припущення, що нам доступний якийсь **базисний набір** функцій  $\chi_q$ , то

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{q=1}^{N_b} c_{iq} \chi_q(\vec{r}).$$

причому  $\chi_q(\vec{r})$  можуть бути неортогональними одна одній. При подібному фіксованому поданні задача пошуку форми орбіталей зводиться до пошуку  $N_b$  коефіцієнтів представлення  $c_{iq}$ , а це вже не так страшно, хоча б зрозуміло що робити.

# Рівняння Хартрі-Фока

## Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

Далі підставляємо представлення в рівняння Хартрі-Фока:

```
## CONSTANTS ##
```

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

$$\hat{F}_i \sum_{q=1}^{N_b} c_{iq} \chi_q(\vec{r}) \gamma_i = \epsilon_i \sum_{q=1}^{N_b} c_{iq} \chi_q(\vec{r}).$$

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

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

після чого домножуємо обидві частини зліва на всі можливі інші комплексно-спряжені базисні функції  $\chi_p^* \gamma_i$  і інтегруємо за координатами:

```
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
'Mo': 0.73, 'Al': 1.19, '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, 'Kr': 1.00, 'X': 0.00)
```

$$\sum_{q=1}^{N_b} \langle \chi_p | \hat{F}_i | \chi_q \rangle \cdot c_{iq} = \epsilon_i \langle \chi_p | \chi_q \rangle \cdot c_{iq},$$

де  $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle = \int \chi_p^*(\vec{r}) \chi_q(\vec{r}) d\vec{r}$  — інтеграли перекривання базисних функцій.

# Рівняння Хартрі-Фока

## Рівняння Хартрі-Фока-Рутаана

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

$$\sum_{q=1}^{N_b} c_{iq} (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) = 0, \quad p, q = 1, 2, \dots, N_b$$

або в матричній формі

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Greenwood & Earnshaw, 1984, pp 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,
               'Ti' : 0.86, 'V' : 0.78, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
               'Ni' : 0.59, 'Cu' : 0.57, 'Zn' : 0.58, 'Ga' : 0.57, 'Ge' : 0.52, 'As' : 0.51,
               'Se' : 0.47, 'Br' : 0.49, 'Kr' : 0.41, 'Xe' : 0.41, 'Rn' : 0.41 }
```

$$(\mathcal{F} - \epsilon_i \mathcal{S}) \mathbf{c}_i = 0,$$

отримали матричну задачу на пошук власних векторів  $\mathbf{c}_i = (c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{iN_b})$  та власних значень  $\epsilon_i$  матриці  $\mathcal{F}$ .

Ці рівняння називаються **рівняннями Хартрі-Фока-Рутаана**.

# Рівняння Хартрі-Фока

Елементи матриць: для методу RHF

## Матриця Фока

```
## CONSTANTS ##
```

$$F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle + \sum_{j=1}^{N_e/2} 2 \langle \chi_p | \hat{J}_j | \chi_q \rangle - \langle \chi_p | \hat{K}_j | \chi_q \rangle.$$

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

```
# "Theor. Chem. J. Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

Кулонівський оператор

$$\hat{J}_j \chi_q = \chi_q(\vec{r}) \int \frac{\phi_j(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}')}{r} d\vec{r}' = \chi_q(\vec{r}) \sum_r^{N_b} \sum_s^{N_b} \int \frac{\chi_r(\vec{r}') \chi_s(\vec{r}')}{r} d\vec{r}'.$$

## Кулонівський інтеграл

$$\begin{aligned} \langle \chi_p | \hat{J}_j | \chi_q \rangle &= \sum_r^{N_b} \sum_s^{N_b} c_{rj}^* c_{sj} \int \frac{\chi_p^*(\vec{r}) \chi_q(\vec{r}) \chi_r^*(\vec{r}') \chi_s(\vec{r}')}{r} d\vec{r} d\vec{r}' = \\ &= \sum_r^{N_b} \sum_s^{N_b} c_{rj}^* c_{sj} (pq|rs). \end{aligned}$$



# Рівняння Хартрі-Фока

Елементи матриць: для методу RHF

## Матриця Фока

```
## CONSTANTS ##
```

$$F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle + \sum_{j=1}^{N_e/2} 2 \langle \chi_p | \hat{J}_j | \chi_q \rangle - \langle \chi_p | \hat{K}_j | \chi_q \rangle.$$

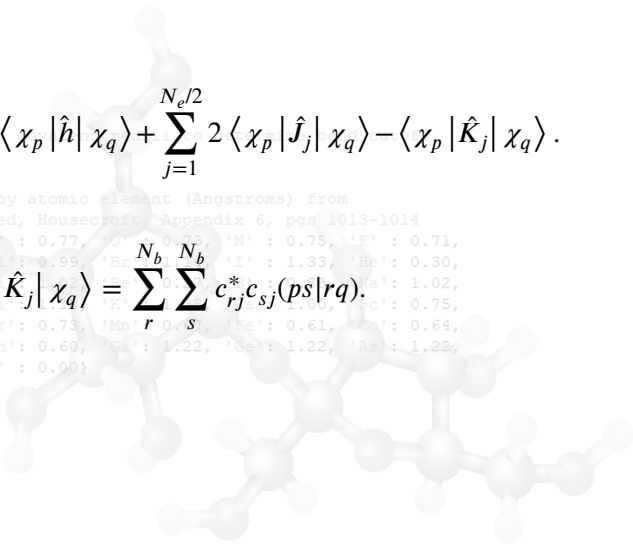
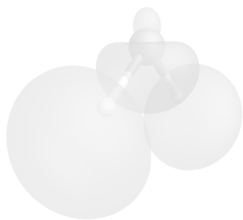
```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Cov. Radii of the Elements", ed. Housecroft, 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': 1.22, 'Xe': 1.40, 'Na': 1.02,
              'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.11, 'K': 1.00, 'Ca': 0.75,
              'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.87, '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 }
```

## Обмінний інтеграл

$$\langle \chi_p | \hat{K}_j | \chi_q \rangle = \sum_r \sum_s^{N_b} c_{rj}^* c_{sj} (ps|rq).$$



# Рівняння Хартрі-Фока

Елементи матриць: для методу RHF

Матриця Фока

```
## CONSTANTS ##
```

$$F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle + \sum_r \sum_s P_{rs} \left[ (pq|rs) - \frac{1}{2}(ps|rq) \right].$$

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

```
# "Table of Atomic and Ionic Radii in Crystals", 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' : 2.27, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.83, '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 }
```

Введемо **матрицю електронної густини**:

$$P_{rs} = 2 \sum_{j=1}^{N_e/2} c_{rj}^* c_{sj}.$$

Електронна густина

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{N_e/2} \phi_j^* \phi_j = 2 \sum_{j=1}^{N_e/2} \sum_{p=1}^{N_b} \sum_{q=1}^{N_b} c_{pj}^* c_{qj} \chi_p \chi_q = \sum_{p=1}^{N_b} \sum_{q=1}^{N_b} P_{pq} \chi_p \chi_q.$$

# Рівняння Хартрі-Фока

Елементи матриць: для методу RHF

Матриця Фока

```
## CONSTANTS ##
```

$$F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle + \sum_r \sum_s P_{rs} \left[ (pq|rs) - \frac{1}{2}(ps|rq) \right].$$

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

```
# "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,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He': 0.30,
              'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'K' : 1.02, 'Ca': 0.27, 'B' : 0.88, 'Na': 1.02,
              'Mg': 0.72, 'Al': 1.39, 'Si': 1.88, 'V' : 1.03, 'Cr': 1.00, 'Mn': 1.00, 'Fe': 0.75,
              'Ti': 0.86, 'V' : 0.79, 'Ni': 0.73, 'Cu': 0.73, 'Zn': 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 }
```

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_{i=1}^{N_e/2} \epsilon_i + \sum_{p=1}^{N_b} \sum_{q=1}^{N_b} P_{pq} \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle + V_{nn},$$

$V_{nn}$  — енергія міжядерного відштовхування.

# Метод Хартрі-Фока

## Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

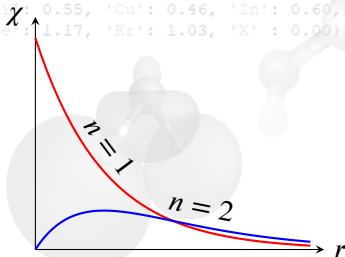
$$\chi_s = \frac{(2\zeta_s)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta_s r} \cdot Y_{lm}(\theta, \phi).$$

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 екранування,  
 $n$  – ефективне квантове число.



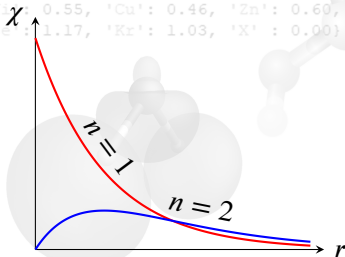
# Метод Хартрі-Фока

## Орбіталі слейтерівського типу (STO)

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

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

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



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

# 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 якості базисних функцій використовувати орбіталі, в яких замість фактора  $e^{-\zeta r}$  вводиться  $e^{-\alpha r^2}$ , такі орбіталі називаються орбіталі гаусового типу GTO (gaussian-type orbitals) [Boys S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. // Proc. R. Soc. 1950. Т. A200 (1063). С. 542—554]

# Орбіталі гаусового типу (GTO)

Орбіталі гаусового типу мають вигляд:

$$\text{GTO}(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \sqrt{\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}} x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$

- при  $i + j + k = 0$  (тобто, коли  $i = 0, j = 0, k = 0$ ) GTO називаються *s*-типу;
- при  $i + j + k = 1$  ми маємо GTO *p*-типу;
- при  $i + j + k = 2$  ми маємо GTO *d*-типу;
- ...

Існує шість GTO *d*-типу, з множниками  $x^2, y^2, z^2, xy, xz$  та  $yz$ . П'ять лінійних комбінацій (множники  $xy, xz, yz, x^2 - y^2$  і  $3z^2 - r^2$ ) можна утворити так, щоб вони мали однакову кутову поведінку як п'ять реальних *3d* АО; шоста комбінація з множником  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$  подібна функції *3s*. Ця шоста комбінація часто опускається з базового набору.

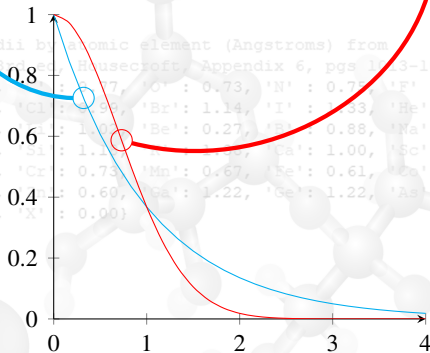
# Базисні функції 1s-STO та 1s-GTO

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

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

STO

GTO

 $\psi$  $r$ 



# 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.

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

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

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

# Приклад контракції STO-3G

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

```
## CONSTANTS ##
```

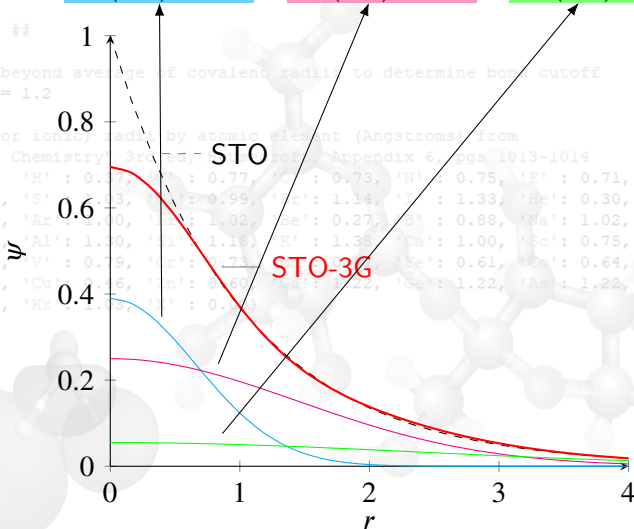
```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

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

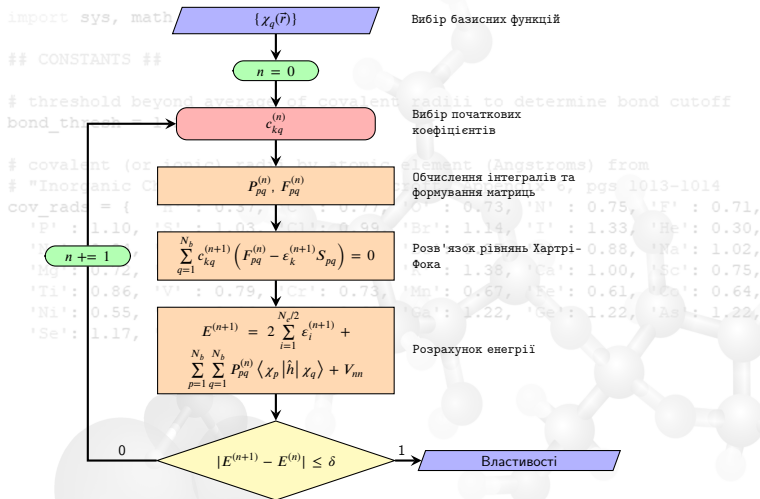
```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Cotton & Wilkison, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.30, 'Li': 1.00, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'C': 0.75, 'N': 0.71, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'K': 1.02, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.66, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.69, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.00, 'Xe': 1.00 }
```



# Рівняння Хартрі-Фока

## Алгоритм розв'язку



# Висновки

## Переваги та недоліки методі Хартрі-Фока

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

👍 Метод Хартрі-Фока дозволяє відносно добре описувати стан молекулярних систем поблизу їх стійких

(рівноважних) конфігурацій, що відповідають точкам мінімуму на поверхнях потенціальної енергії основного електронного стану,

👍 Дає некоректні оцінки енергій дисоціації, енергетичних бар'єрів, що відповідають перетворенню однієї стійкої молекулярної форми на іншу.

👎 Не дозволяє він розглядати збуджені електронні стани молекул.