

Chemia teoretyczna

Monika Musiał

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Instytut Chemii

BAZY FUNKCYJNE

Najistotniejszym elementem w obliczeniach metodą Hartree-Focka jest wybór bazy funkcyjnej.

Podstawowe równanie w metodzie Hartree-Focka ma postać (prawie identyczną z równaniem Schroedingera ale odnosi się ono do pojedynczego elektronu):

$$\hat{F}(\mathbf{i})\phi_p(\mathbf{i}) = \epsilon_p\phi_p(\mathbf{i}) \quad p = 1, 2, \dots, N$$

$\hat{F}(\mathbf{i})$ - operator Focka, reprezentujący energię całkowitą elektronu, na którą składa się jego energia kinetyczna, energia oddziaływania z jądrami atomowymi oraz energia oddziaływania z pozostałymi elektronami w atomie lub cząsteczce

ϕ_p - (spin)orbital opisujący elektron

ϵ_p - energia elektronu na orbitalu p

Powyższe równania stanowią wielkie wyzwanie chemii teoretycznej, ponieważ są to skomplikowane równania całkowo-różniczkowe o skomplikowanych wyrażeniach całkowych i w zasadzie udaje się je rozwiązać tylko dla atomów i cząsteczek liniowych. Żeby jednak z tym problemem sobie poradzić chemicy kwantowi zastosowali pewien trik.

Metoda Hartree-Focka-Roothaana (HFR)

Wspomniany trik polega na tym by zapisać poszukiwany orbital jako kombinację liniową pewnych znanych funkcji χ_p nazywanych **funkcjami bazowymi**:

$$\phi_i = \sum_{p=1}^M c_{pi} \chi_p$$

Teraz zamiast poszukiwać skomplikowanych funkcji ϕ_i (rozwiązując równania **różniczkowe**) poszukujemy liczb c_{pi} , a więc rozwiązujemy równanie **algebraiczne**, nieporównanie łatwiejsze do rozwiązania. Równania HFR otrzymuje się wprowadzając powyższe rozwinięcie do równań Hartree-Focka, co – jak wiemy – prowadzi do równania macierzowego:

$$FC = SCE$$

Obliczenia metodą Hartree-Focka prowadzone są obecnie niemal wyłącznie wariantem Hartree-Focka-Roothaana, który umożliwia zastąpienie trudnych do rozwiązania równań całkowo-różniczkowych równaniami algebraicznymi.

Niezwykle ważnym etapem w obliczeniach kwantowo-chemicznych jest takie dobranie baz funkcyjnych, które dają nam bardzo dokładne orbitale.

KONSTRUKCJA BAZ FUNKCYJNYCH

Od czego powinniśmy zacząć poszukując kandydatów na funkcje bazowe?

Oczywiście od funkcji opisujących atom wodoru, dla którego umiemy w sposób ścisły znaleźć rozwiązania dla równania Schroedingera.

Orbital 1s:

$$\Psi_{1s} = N_{1s} e^{(-\frac{r}{a_0})}$$

gdzie :

N_{1s} – czynnik normalizacyjny

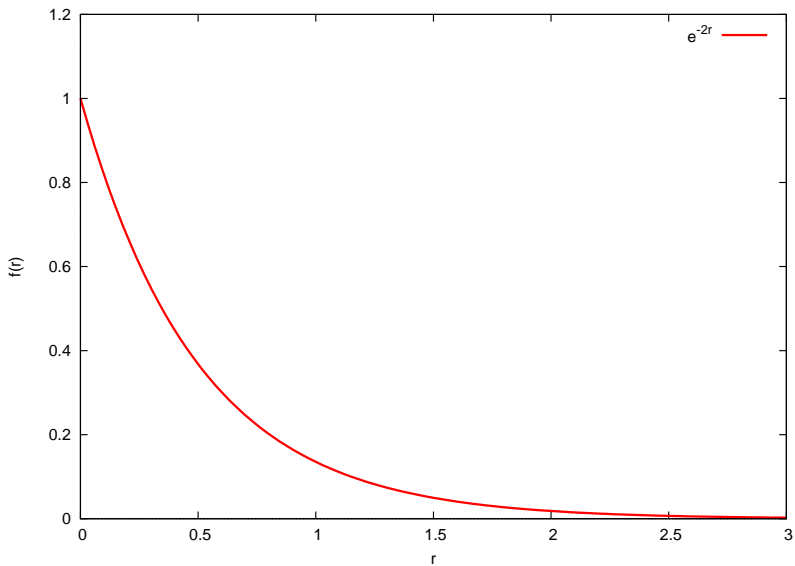
r - odległość od jądra atomowego

a_0 - jednostka atomowa długości równa 0.529177Å

Możemy zatem zapisać w przybliżeniu (pomijając czynnik normalizacyjny) orbital 1s dla atomu wodoru jako:

$$\Psi_{1s} = e^{-2r}$$

zakładając, że jednostki długości wyrażamy w angstromach.



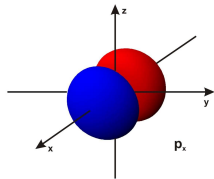
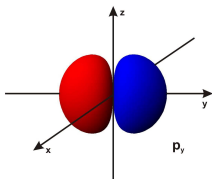
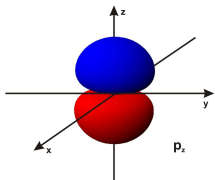
Ale dla atomu wodoru otrzymujemy także rozwiązania dla wyższych wartości głównej liczby kwantowej n , które mają oprócz części radialnej (tej zależnej od r , czyli od odległości od jądra atomowego) także część kątową, zależną również od kierunku.

Przypomnijmy sobie jak wyglądają orbitale typu p, w zapisie ogólnym pomijając czynnik normalizacyjny, a wykładnik oznaczamy ogólnie jako α :

$$\Psi_{2p_x} = x e^{-\alpha r}$$

$$\Psi_{2p_y} = y e^{-\alpha r}$$

$$\Psi_{2p_z} = z e^{-\alpha r}$$



I dla przykładu także orbitale d:

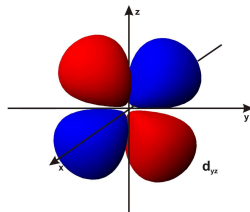
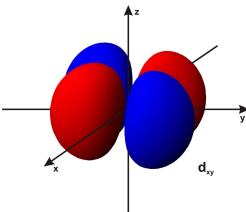
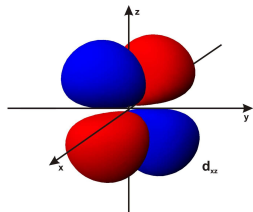
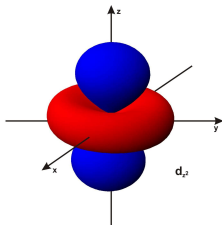
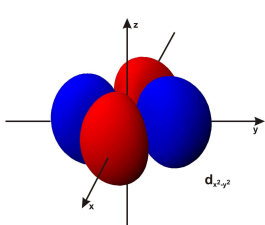
$$\Psi_{3d_{xy}} = xy e^{-\beta r}$$

$$\Psi_{3d_{xz}} = xz e^{-\beta r}$$

$$\Psi_{3d_{yz}} = yz e^{-\beta r}$$

$$\Psi_{3d_{x^2-y^2}} = (x^2 - y^2) e^{-\beta r}$$

$$\Psi_{3d_{z^2}} = (3z^2 - r^2) e^{-\beta r}$$



Wiadomo, że część kątową analogiczną do częściątowej orbitali atomu wodoru mają wszystkie atomy. Zatem mamy gotowy przepis na skonstruowanie bazy funkcyjnej. Utworzymy ją z orbitali identycznych jak te w atomie, tzn. mających tę samą część kątową (mówimy mającą tę samą symetrię) a część radialną utworzymy z funkcji wykładniczej $e^{-\alpha r}$, dla której: UWA-GA wykładnik α będzie optymalizowany, tzn. tak do-bierany by uzyskać najlepszą wartość energii.

Zatem ogólny zbiór funkcji bazowych podzielimy na atomy, bo każda z funkcji bazowych χ_i musi być przypisana do konkretnego atomu w cząsteczce.

Do każdego atomu możemy przypisać funkcje bazowe typu s, typu p (mówimy też funkcje odpowiadające liczbie kwantowej $l=1$), ale pamiętamy, że tych funkcji ma być trzy. Podobnie z funkcjami typu d (tutaj liczba tych funkcji wymaga dodatkowego komentarza).

Ogólnie funkcję należącą do bazy funkcyjnej zapiszemy jako:

$$\chi_b^{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\zeta r_b}$$

gdzie iloczyn $x_b^i y_b^j z_b^k$ określa nam symetrię lub inaczej mówiąc własności kierunkowe funkcji bazowej związanej z częścią radialną $e^{-\zeta r_b}$. Symetria ta jest określona przez sumę $m=i+j+k$.

W profesjonalnym opisie funkcji bazowych wykładnik przy funkcjach zależnych od r (radialnych) oznacza się przez “ ζ (czytaj zeta)” (zamiast α lub β). Stąd w późniejszych oznaczeniach funkcji bazowych będziemy używać zwrotów: “double zeta”, “triple zeta”, etc. dla oznaczenia baz z dwiema, trzema, ..., funkcjami radialnymi (inaczej z dwoma, trzema, ..., wykładnikami).

Jeżeli $m=0$ mamy funkcję typu s (iloczyn xyz równy jest 1).

Jeżeli $m=1$ to są możliwe trzy sytuacje:

$i=1$ - mamy $x * e^{-\zeta r_b}$, funkcja o symetrii p_x

$j=1$ - mamy $y * e^{-\zeta r_b}$, funkcja o symetrii p_y

$k=1$ - mamy $z * e^{-\zeta r_b}$, funkcja o symetrii p_z

Jeżeli suma wykładników i,j,k równa jest 2 mamy sześć funkcji: $x^2 (x^2y^0z^0)$, $y^2 (x^0y^2z^0)$, $z^2 (x^0y^0z^2)$, $xy (x^1y^1z^0)$, $xz (x^1y^0z^1)$, $yz (x^0y^1z^1)$ i tyle otrzymamy funkcji związanych z częścią radialną $e^{-\zeta r^b}$. Odpowiada to funkcjom bazowym o symetrii typu d (l=2), których powinno być pięć (jak wynika z rozwiązań dla atomu wodoru).

Taka sytuacja jest jednak dopuszczalna, między sześcioma funkcjami d istnieje jedno równanie zależnościowe (czyli tylko pięć funkcji jest niezależnych).

To jest standardowa sytuacja w obliczeniach kwantowo-chemicznych i w każdym programie komputerowym wpisując dane musimy zadeklarować czy obliczenia wykonujemy dla funkcji kartezjańskich (6 funkcji bazowych typu d) lub dla funkcji sferycznych (5 funkcji bazowych typu d).

Gdy przejdziemy do wyższej symetrii, suma wykładników m=3, funkcje typu f (l=3), mamy w ujęciu funkcji kartezjańskich 10 funkcji: x^3 , y^3 , z^3 , x^2y , x^2z , xy^2 , y^2z , xz^2 , yz^2 , xyz . U ujęciu funkcji sferycznych jest ich 7.

Ogólny wzór na liczbę funkcji kartezyjskich n_c konkretnej wartości l ma postać:

$$n_c = \frac{1}{2}(l+1)(l+2)$$

a na liczbę funkcji sferycznych n_s jest postaci:

$$n_s = 2l + 1$$

”Centrowość” całek

Wyrażenie na element macierzy Focka (tej, którą diagonalizujemy w metodzie Hartree-Focka-Roothaana):

$$F_{pr} = h_{qr} + \sum_t \sum_u \left(\sum_j c_{tj}^* c_{uj} \right) (\langle pt | ru \rangle - \langle pt | ur \rangle)$$

a obecne w powyższym wzorze wyrażenia całkowe definiujemy jako:

$$h_{qr} = \int \chi_q^*(\mathbf{1}) \hat{h}(\mathbf{1}) \chi_r(\mathbf{1}) d\tau_1$$
$$\langle pt | ru \rangle = \iint \chi_p^*(\mathbf{1}) \chi_t^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(\mathbf{1}) \chi_u(\mathbf{2}) d\tau_1 d\tau_2$$

Element h_{qr} nas nie interesuje (całka trywialna do policzenia) natomiast uwagi wymaga całka dwuelektronowa, wyrażająca oddziaływanie między elektronami. Z każdym elektronem (a jest ich dwa) związane są dwie funkcje, mamy więc cztery funkcje pod całką. Ponieważ każda z funkcji jest przypisana do konkretnego atomu w cząsteczce więc może się zdarzyć, że np. wszystkie funkcje pojawiające się w wyrażeniu całkowym (czyli $\chi_p, \chi_t, \chi_r, \chi_u$) są zlokalizowane na jednym atomie – mówimy wtedy o całce jedno-centrowej – lub np. każda z funkcji na innym atomie – będziemy mówić wówczas o całce czterocentrowej.

Od typu całek zależy sposób ich obliczania. Najłatwiej liczą się całki jednocentrowe i dwucentrowe (np. w cząsteczce dwuatomowej mamy tylko takie całki), natomiast pojawiają się problemy z szybkim obliczaniem całek trój i czterocentrowych.

Podsumujmy zatem informacje o typach całek.

Jeżeli cząsteczka zawiera co najmniej **cztery** atomy to wśród całek dwuelektronowych możemy rozróżnić:

- całki czterocentrowe:

$\langle \chi_i^a \chi_j^b | \chi_k^c \chi_l^d \rangle$ – każda z funkcji na innym atomie

- całki trójcentrowe:

$\langle \chi_i^a \chi_j^b | \chi_k^c \chi_l^c \rangle$ – dwie z czterech funkcji na tym samym atomie

- całki dwucentrowe:

$\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^b \chi_l^b \rangle$ – jedna para funkcji na jednym atomie, druga na innym

$\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^a \chi_l^b \rangle$ trzy funkcje na jednym atomie, czwarta na innym

- całki jenocentrowe

$\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^a \chi_l^a \rangle$ – wszystkie funkcje na tym samym atomie

Bazy Slatera (Slater Type Orbitals - STO)

$$\chi_b^{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\zeta r_b}$$

$$r_b = \sqrt{x_b^2 + y_b^2 + z_b^2}$$

całki jednocentrowe: $\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^a \chi_l^a \rangle$
obliczane analitycznie

całki dwucentrowe: $\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^b \chi_l^b \rangle$
obliczane analitycznie

całki trójcentrowe: $\langle \chi_i^a \chi_j^b | \chi_k^c \chi_l^c \rangle$
obliczane numerycznie

całki czterocentrowe: $\langle \chi_i^a \chi_j^b | \chi_k^c \chi_l^d \rangle$
obliczane numerycznie

Czego dowiedzieliśmy się dotychczas o wykładniczych funkcjach bazowych (inaczej funkcjach Slatera)

Po pierwsze, że własności kierunkowe (czasem mówimy też części kątowe) są ściśle zdeterminowane przez własności kierunkowe orbitali atomowych (są takie same zarówno dla atomu wodoru jak i dla atomów wieloelektronowych) i określone przez specyfikację liczby kwantowej $l=1$ (orbitale typu p), $l=2$ (orbitale typu d), etc.

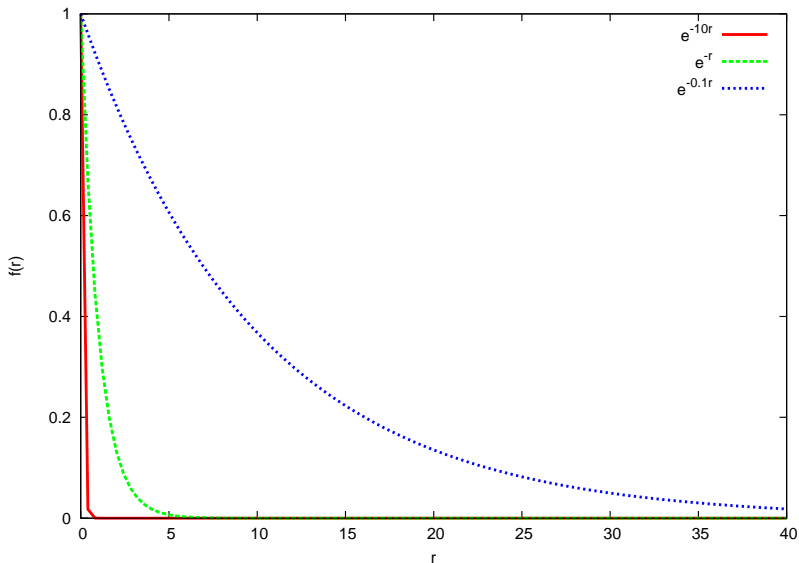
Natomiast wykładnik w funkcji wykładniczej należy znaleźć (absolutnie nie przenosimy go z atomu wodoru) i w tym celu stosuje się różne kryteria najczęściej związane z optymalizacją energii atomu. Są laboratoria chemii kwantowej specjalizujące się w konstruowaniu funkcji bazowych. M.in. jedno z najsłynniejszych mieści się w bazie danych EMSL skąd można ściągnąć natychmiast dowolną bazę funkcyjną dla dowolnego atomu.

Wykładniki obecne w funkcji Slatera determinują nam wartość funkcji w różnych odległościach od jądra atomowego.

Jeżeli wykładnik jest bardzo duży (pamiętajmy, że jest on poprzedzony znakiem minus) to wartość orbitalu jest wysoka w okolicach jądra atomowego ale szybko zanika z odległością, natomiast wykładniki niewielkie, rzędu setnych, tysięcznych i mniejsze są odpowiedzialne za większe wartości orbitalu dla dużych odległości od jądra atomowego.

Ponadto każda funkcja bazowa musi być funkcją porządną, której jedną z cech jest to, że dla nieskonczonych (tj. bardzo dużych) r krzywa zbliża się asymptotycznie do zera.

Oto jak się przedstawiają kształty funkcji $e^{-\zeta r}$
w zależności od wykładnika ζ

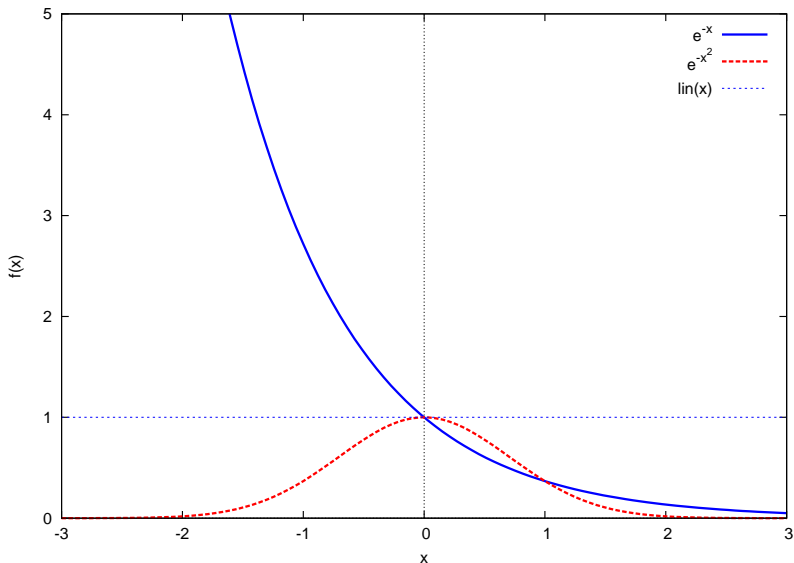


Bazy Gaussa (Gaussian Type Orbitals – GTO)

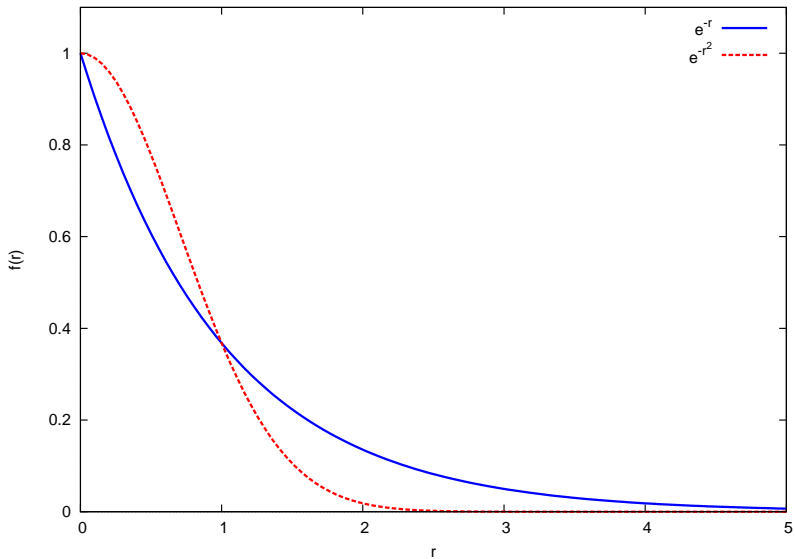
Największym mankamentem baz Slatera są problemy z wyznaczaniem całek trój i czterocentrowych (w układzie nieliniowym), które muszą być obliczane na drodze numerycznej. Chemicy kwantowi dokładali starań by zastąpić funkcje Slatera innymi, o podobnych własnościach asymptotycznych, ale dla których całki byłyby znacznie łatwiej wyznaczane.

Takie funkcje udało się znaleźć już kilkadziesiąt lat temu i są to tzw. **funkcje Gaussa o ogólnym wzorze** $e^{-\zeta r^2}$.

Porównanie krzywej Gaussa i krzywej wykładniczej w zakresie od $-\infty$ do $+\infty$



Nas oczywiście interesuje tylko zakres dla dodatnich wartości zmiennej x (oznaczanej przez r)



Funkcje Gaussa mają tę cechę, że wszystkie całki od jedno do czterocentrowych wyznaczane są analitycznie, czyli na każdą całkę mamy wzór, tak jak np. na całkę z x^2 .

Ale żeby odtworzyć, np. rozkład gęstości elektronej tak dobrze jak to czynią funkcje Slatera, musimy wziąć do rozwinięcia znacznie dłuższy ciąg funkcji Gaussa.

Zatem jeżeli dobre wyniki uzyskujemy, np. dla rozwinięcia orbitalu molekularnego na 10 funkcji Slatera to w przypadku funkcji Gaussa musimy ich wziąć 40, 50 a nawet więcej.

Bazy Gaussa (Gaussian Type Orbitals - GTO)

$$\chi_b^{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\zeta r_b^2}$$

Wszystkie całki obliczane analitycznie!!!!

Funkcje skonstruktowane versus funkcje prymitywne

Wróćmy na chwilę do rozwinięcia orbitalu molekularnego na funkcje bazowe:

$$\phi_i = \sum_{p=1}^M c_{pi} \chi_p$$

Jeżeli funkcja χ_p jest iloczynem jednej funkcji wykładniczej i funkcji kątovej (jeżeli mówimy o innych niż s), tak jak zakładaliśmy dotychczas, to mówimy o tzw. funkcji prymitywnej. Ale jest możliwość także, że na funkcję χ_p będzie się składać kombinacja liniowa kilku funkcji wykładniczych, każda z innym wykładnikiem i odpowiednim współczynnikiem, i wtedy mówimy o funkcji skonstruktowanej.

Funkcja prymitywna (baza prymitywna) zlokalizowana na atomie b

$$\chi_b^{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\zeta r_b^2}$$

Zapis (w nawiasach okrągłych): (klm...) oznacza, iż mamy **k** funkcji typu **s**, **l** funkcji typu **p**, **m** funkcji typu **d** etc., przy czym wszystkie są funkcjami prymitywnymi, tzn. związana jest z nimi jedna funkcja wykładnicza.

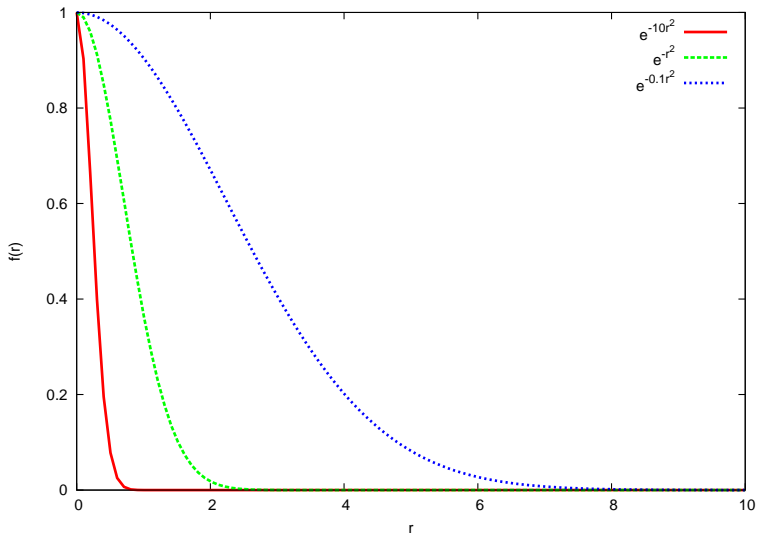
Funkcja skonstruktowana (baza skonstruktowana): zlokalizowana na atomie b

$$\chi_b^{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k \sum_t^m c_t e^{-\zeta_t r^2}$$

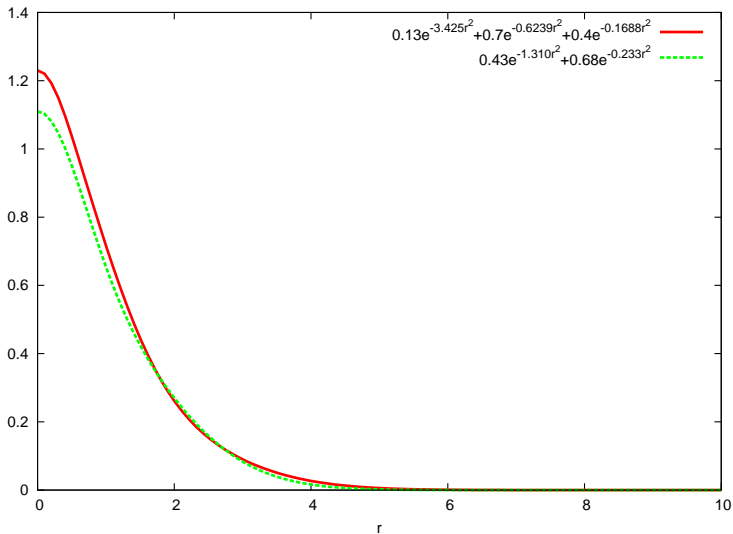
Liczbę funkcji skonstruktowanych zapisujemy w nawiasach kwadratowych: [klm..], co oznacza, iż mamy k funkcji typu s, l funkcji typu p, m funkcji typu d etc..

Zatem rzeczywista liczba funkcji bazowych jest zawsze równa liczbie funkcji skonstruktowanych. Jeżeli mamy do czynienia wyłącznie z funkcjami prymitywnymi to liczba funkcji skonstruktowanych jest równa liczbie funkcji prymitywnych.

Przykłady funkcji Gaussa w zależności od wartości wykładnika



Przykłady skonstruowanych funkcji Gaussa



Generalnie im więcej funkcji prymitywnych tym lepsze ich zachowanie się w pobliżu jąder i na dużych odległościach. Ponadto “zwinięcie” ich w jedną funkcję znacznie przyśpiesza obliczenia (redukcja liczby współczynników wariacyjnych do wyznaczenia).

Właściwy dobór bazy funkcyjnej zależy od tego co chcemy obliczyć, czyli typu obliczeń, interesującej nas własności czy też wymaganej dokładności.

Przeгляд popularniejszych baz funkcyjnych

baza minimalna (single zeta): jedna funkcja na orbital atomowy

H,He	Li – Ne	Na – Ar	K,Ca	Sc – Kr
1	5	9	13	18
[1]	[21]	[32]	[43]	[431]

baza DZ (double zeta): po dwie funkcje radialne dla orbitalu danej podpowłoki

2	10	18	26	36
[2]	[42]	[64]	[86]	[862]

bazy TZ, QZ etc.

bazy Split Valence (SV):

powłoki wewnętrzne – baza minimalna
powłoki walencyjne – DZ, TZ, etc.

Polaryzacyjne bazy, DZP

(double zeta + polarization)

Do bazy DZ dodaje się funkcję o l (poboczna liczba kwantowa) większą o 1 od l powłoki walencyjnej

H,He	Li – Ne	Na – Ar
2+3	10+5(6)	18+5(6)
[21]	[421]	[641]

bazy Pople'a: STO-nG, n-klG, np.

STO-6G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G

bazy Sadleja, PBS: Li-Ne [532], H-He [32]

bazy Dunninga korelacyjno-konsystentne:
cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6)
correlation consistent – polarized valence
X zeta

H – He

baza	s	p	d	f	g	h	l.funkcji/atom
pVDZ	2	1					5 [21]
pVTZ	3	2	1				14 [321]
pVQZ	4	3	2	1			30 [4321]
pV5Z	5	4	3	2	1		55 [54321]
pV6Z	6	5	4	3	2	1	91 [654321]

www.basissetexchange.org

bazy Dunninga korelacyjno-konsystentne:
cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6)
correlation consistent – polarized valence
X zeta

Li – Ne

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
pVDZ	3	2	1					14 [321]
pVTZ	4	3	2	1				30 [4321]
pVQZ	5	4	3	2	1			55 [54321]
pV5Z	6	5	4	3	2	1		91 [654321]
pV6Z	7	6	5	4	3	2	1	140 [7654321]

www.basissetexchange.org

Rozszerzone bazy Dunninga:
aug-cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6)
augmented correlation consistent –
polarized valence X zeta

H – He

baza	s	p	d	f	g	h	l.funkcji/atom
pVDZ	3	2					9 [32]
pVTZ	4	3	2				23 [432]
pVQZ	5	4	3	2			46 [5432]
pV5Z	6	5	4	3	2		80 [65432]
pV6Z	7	6	5	4	3	2	127 [765432]

www.basissetexchange.org

Rozszerzone bazy Dunninga:
aug-cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6)
augmented correlation consistent –
polarized valence X zeta

Li – Ne

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
pVDZ	4	3	2					23 [432]
pVTZ	5	4	3	2				46 [5432]
pVQZ	6	5	4	3	2			80 [65432]
pV5Z	7	6	5	4	3	2		127 [765432]
pV6Z	8	7	6	5	4	3	2	189 [8765432]

www.basissetexchange.org

SCF ITERATIONS FOR THE H2O MOLECULE, DZ BASIS SET
(convergence threshold refers to the wave function)

iteration:	1	scf energy =	-26.448071005311	diff =	0.00000000
iteration:	2	scf energy =	-64.376303861800	diff =	-3.05606275
iteration:	3	scf energy =	-72.820856499174	diff =	4.04262917
iteration:	4	scf energy =	-74.007522505733	diff =	-1.55095739
iteration:	5	scf energy =	-75.195057964027	diff =	1.41039565
iteration:	6	scf energy =	-75.648978512794	diff =	0.47724463
iteration:	7	scf energy =	-75.873469862770	diff =	-0.31554679
iteration:	8	scf energy =	-75.955328393762	diff =	0.18920999
iteration:	9	scf energy =	-75.989032415393	diff =	-0.12539473
iteration:	10	scf energy =	-76.001478504684	diff =	0.07385406
iteration:	11	scf energy =	-76.006324802402	diff =	-0.04751307
iteration:	12	scf energy =	-76.008139377306	diff =	0.02839919
iteration:	13	scf energy =	-76.008833636319	diff =	-0.01789529
iteration:	14	scf energy =	-76.009095478606	diff =	0.01084711
iteration:	15	scf energy =	-76.009195073377	diff =	-0.00675293
iteration:	16	scf energy =	-76.009232753733	diff =	0.00412774
iteration:	17	scf energy =	-76.009247056126	diff =	-0.00255375
iteration:	18	scf energy =	-76.009252474024	diff =	0.00156764
iteration:	19	scf energy =	-76.009254528933	diff =	-0.00096702
iteration:	20	scf energy =	-76.009255307732	diff =	0.00059476
iteration:	21	scf energy =	-76.009255603031	diff =	-0.00036642
iteration:	22	scf energy =	-76.009255714969	diff =	0.00022555
iteration:	23	scf energy =	-76.009255757408	diff =	-0.00013888
iteration:	24	scf energy =	-76.009255773496	diff =	0.00008551
iteration:	25	scf energy =	-76.009255779596	diff =	-0.00005265
iteration:	26	scf energy =	-76.009255781908	diff =	0.00003242
iteration:	27	scf energy =	-76.009255782785	diff =	-0.00001996
iteration:	28	scf energy =	-76.009255783117	diff =	0.00001229
iteration:	29	scf energy =	-76.009255783243	diff =	-0.00000756
iteration:	30	scf energy =	-76.009255783291	diff =	0.00000465
iteration:	31	scf energy =	-76.009255783309	diff =	-0.00000286
iteration:	32	scf energy =	-76.009255783316	diff =	0.00000176
iteration:	33	scf energy =	-76.009255783318	diff =	-0.00000108
iteration:	34	scf energy =	-76.009255783319	diff =	0.00000066
iteration:	35	scf energy =	-76.009255783320	diff =	-0.00000041
iteration:	36	scf energy =	-76.009255783320	diff =	0.00000025

**SCF ORBITAL ENERGIES FOR THE H₂O MOLECULE,
DZ BASIS SET
ORBITAL EIGENVALUES (1H = 27.2113957 eV)). BASIS
SET SIZE=14**

MO	E(hartree)	E(eV)	SYM
1	-20.5594558408	-559.4514882604	A1
2	-1.3613140775	-37.0432560358	A1
3	-0.7165256180	-19.4976621212	B1
4	-0.5668185240	-15.4239231473	A1
5	-0.5062702621	-13.7763204337	B2
6	0.2182059532	5.9376885366	A1
7	0.3105048523	8.4492704015	B1
8	0.8655733623	23.5534592703	B2
9	0.8918333923	24.2680313365	A1
10	0.9148801901	24.8951668696	B1
11	1.2232869117	33.2873442094	A1
12	1.2334782197	33.5646639225	B1
13	1.6745123272	45.5658175391	A1
14	43.3347970516	1179.2003101498	A1

W cząsteczce wody mamy 10 elektronów czyli pięć orbitali podwójnie zajętych (pierwsze pięć wartości energii orbitalnych w powyższej tabeli). W metodzie Hartree-Focka, w której poszukiwany orbital wyrażany jest jako kombinacja liniowa funkcji bazowych (nazywa się ta metoda metodą HFR (Hartree-Focka-Roothaana)), otrzymujemy zawsze tyle rozwiązań ile wynosi rozmiar bazy funkcyjnej (zatem w powyższym przypadku 14).

Mając do dyspozycji 10 elektronów, do ich opisu potrzebujemy 5 orbitali (podwójnie obsadzonych), zatem mamy $14-5=9$ orbitali, niewykorzystanych do opisu struktury elektronowej cząsteczki wody w ramach przybliżenia jednoelektronowego.

Orbitale te noszą nazwę orbitali wirtualnych (używa się też nazwy orbitali niezajętych), które mają istotne znaczenie w obliczeniach posthartree-fockowskich (wyznaczanie energii korelacji).