

Wstęp

Szukamy najlepszej (tzn. dającej najniższą energię) funkcji falowej wyznacznikowej (N - liczba elektronów):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Zapiszemy ten sam wyznacznik poprzez orbitale:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_1(N)\alpha(N) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_1(N)\beta(N) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_2(N)\alpha(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{\frac{N}{2}}(1)\alpha(1) & \phi_{\frac{N}{2}}(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_{\frac{N}{2}}(N)\alpha(N) \\ \phi_{\frac{N}{2}}(1)\beta(1) & \phi_{\frac{N}{2}}(2)\beta(2) & \cdots & \phi_{\frac{N}{2}}(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

Równoważnie: szukamy najlepszych orbitali.

W pierwszym kroku konstruujemy operator Hamiltona w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera

(wyraz w hamiltonianie $\sum_{\alpha>\beta=1}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}$ jest stały), który w jednostkach atomowych ma postać:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \\ &+ \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta=1}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \\ &= \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + const \end{aligned}$$

lub dla atomu:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned}$$

a następnie wyrażenie na wartość oczekiwaną (przy założeniu unormowania funkcji falowej):

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

Wyznaczanie elementów macierzowych operatorów jedno- i dwu-elektronowych dla funkcji wyznacznikowych Ψ zbudowanych ze spinorbitali ψ_i

$$\Psi = |\psi_1\psi_2 \cdots \psi_N|$$

Spinorbitale ψ_i są ortonormalne:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Operator jednoelektronowy:

$$F = \sum_i f(i)$$

Operator dwuelektronowy:

$$G = \sum_{ij} g(i, j)$$

Poszukiwane elementy macierzowe:

$$F_{12} = \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle$$

$$G_{12} = \langle \Psi_1 | G | \Psi_2 \rangle$$

Reguły Slatera-Condon:

- **I reguła Slatera-Condon:** $\Psi_1 = \Psi_2$

$$\begin{aligned} F_{12} &= \sum_i^N \langle \psi_i(i) | f(i) | \psi_i(i) \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i(1) | f(1) | \psi_i(1) \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i | f | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i^N f_{ii} \\ G_{12} &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \psi_i(i)\psi_j(j) | g(i, j) | \psi_i(i)\psi_j(j) \rangle - \langle \psi_i(i)\psi_j(j) | g(i, j) | \psi_j(i)\psi_i(j) \rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \psi_i(1)\psi_j(2) | g(1, 2) | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | g(1, 2) | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \psi_i\psi_j | g | \psi_i\psi_j \rangle - \langle \psi_i\psi_j | g | \psi_j\psi_i \rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) \end{aligned}$$

- **II reguła Slatera-Condona:** Ψ_2 : spinorbital ψ_i został zamieniony na ψ'_i (także unormowany i ortogonalny do pozostałych):

$$F_{12} = \langle \psi_i | f | \psi'_i \rangle = f_{ii}$$

$$G_{12} = \sum_j (\langle \psi_i \psi_j | g | \psi'_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi'_i \rangle) = \sum_j (\langle ij | i' j \rangle - \langle ij | j i' \rangle)$$

- **III reguła Slatera-Condona:** Ψ_2 : spinorbitale ψ_i i ψ_j zostały zamienione na ψ'_i i ψ'_j :

$$F_{12} = 0$$

$$G_{12} = (\langle \psi_i \psi_j | g | \psi'_i \psi'_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi'_j \psi'_i \rangle) = (\langle ij | i' j' \rangle - \langle ij | j' i' \rangle)$$

- **IV reguła Slatera-Condona:** Ψ_2 różni się od Ψ_1 trzema lub więcej spinorbitalami

$$F_{12} = 0$$

$$G_{12} = 0$$

Podstawiając do równania $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ funkcję wyznacznikową Ψ i korzystając z I reguły Slatera-Condona, otrzymujemy:

$$E = \sum_{p=1}^N I_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq}) \quad (1)$$

gdzie:

$$I_p = \int \psi_p^*(i) h(i) \psi_p(i) d\tau_i = h_{pp}$$

Całka I_p reprezentuje energię elektronu na orbitalu ϕ_p poruszającego się w potencjale pochodzącym od wszystkich jąder atomowych w cząsteczce.

$$J_{pq} = \int \psi_p^*(i) \psi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_p(i) \psi_q(j) d\tau_i d\tau_j = \langle pq | pq \rangle$$

Całka J_{pq} , zwana **całką kulombowską** może być przedstawiona jako:

$$J_{pq} = \int e\rho_p(i) \frac{1}{r_{ij}} e\rho_q(j) d\tau_i d\tau_j$$

a $\rho_r(k)$ reprezentuje gęstość ładunku elektronu k w stanie ϕ_r .

$$e\rho_r(k) = e\phi_r^*(k)\phi_r(k)$$

Zatem:

J_{pq} przedstawia energię kulombowskiego odpychania się elektronów opisywanych funkcjami ϕ_p i ϕ_q .

$$K_{pq} = \int \psi_p^*(i)\psi_q^*(j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_q(i)\psi_p(j)d\tau_i d\tau_j = \langle pq|qp \rangle$$

Całka K_{pq} , zwana **całką wymienną**, jest konsekwencją faktu, że funkcja falowa Φ przedstawiona jest w formie wyznacznika. Znika dla spinorbitali o różnych funkcjach spinowych.

RÓWNANIA HARTREE-FOCKA

Aby znaleźć optymalną postać orbitali minimalizujemy funkcjonal $E[\phi]$

$$E[\phi] = \sum_{p=1}^N I_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

tj. dokonujemy wariacji orbitali ϕ_p tak, by energia była w minimum. Otrzymujemy układ równań całkowo-różniczkowych, zwanych **równaniami Hartree-Focka**:

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

gdzie $F(i)$ jest tzw. operatorem Focka, zdefiniowanym jako:

$$F(i) = h(i) + \sum_{q=1}^N [J_q(i) - K_q(i)]$$

$h(i)$ jest (wcześniej zdefiniowanym) operatorem **jednoelektronowym**:

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}$$

$J_q(i)$ jest operatorem **kulombowskim** zdefiniowanym jako:

$$J_q(i) = \int \phi_q^*(j)\frac{1}{r_{ij}}\phi_q(j)d\tau_j$$

$K_q(i)$ jest operatorem **wymiennym** zdefiniowanym poprzez działanie na orbital:

$$K_q(i)\phi_p(i) = \left[\int \phi_q^*(j)\frac{1}{r_{ij}}\phi_p(j)d\tau_j \right] \phi_q(i)$$

Energie orbitalne

Wielkość ϵ_p występująca w równaniach Hartree-Focka jest wartością własną operatora Focka i ma sens energii elektronu opisywanego orbitalem ϕ_p poruszającego się w polu jąder atomowych i uśrednionym polu pozostałych elektronów. Jest to tzw. **energia orbitalna**.

Z równania Hartree-Focka

$$F(i)\phi_p(i) = \epsilon_p\phi_p(i)$$

otrzymujemy:

$$\epsilon_p = \int \phi_p^* F \phi_p d\tau = I_p + \sum_{q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

Zauważmy, że

$$J_{pp} = K_{pp}$$

Suma energii orbitalnych wszystkich N elektronów:

$$\sum_{p=1}^N \epsilon_p = \sum_{p=1}^N I_p + \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

Energia N-elektronowego układu z I reguły Slatera-Condon:

$$E = \sum_{p=1}^N I_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

Zatem energię elektronową cząsteczki możemy więc zapisać jako:

$$E = \sum_{p=1}^N \epsilon_p - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq})$$

Ponieważ w energii orbitalnej elektronu zawarta jest energia oddziaływania z wszystkimi pozostałymi elektronami, zatem sumując energie orbitalne wszystkich elektronów uwzględniamy oddziaływanie każdej pary elektronów (np. elektronów k i l) dwukrotnie: pierwszy raz w energii elektronu k, drugi raz w energii elektronu l. Stąd suma energii orbitalnych jest pomniejszona o energię oddziaływania międzyelektronowego.

Spin w równaniach Hartree-Focka

Ortonormalność funkcji spinowych:

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0\end{aligned}$$

Niezależność operatorów F od spinu:

$$\begin{aligned}\langle \phi_i \alpha | h | \phi_i \alpha \rangle &= \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle \\ \langle \phi_i \alpha | h | \phi_i \beta \rangle &= \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle \langle \alpha | \beta \rangle = 0\end{aligned}$$

Niezależność operatorów G od spinu:

kulombowski:

$$\langle \phi_i \alpha \phi_j \alpha | g | \phi_i \alpha \phi_j \alpha \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle ij | ij \rangle$$

wymienny:

$$\langle \phi_i \alpha \phi_j \alpha | g | \phi_j \alpha \phi_i \alpha \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle ij | ji \rangle$$

kulombowski:

$$\langle \phi_i \alpha \phi_j \beta | g | \phi_i \alpha \phi_j \beta \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle = \langle ij | ij \rangle$$

wymienny:

$$\langle \phi_i \alpha \phi_j \beta | g | \phi_j \beta \phi_i \alpha \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

UHF - metoda Hartree-Focka bez ograniczeń spinowych (Unrestricted Hartree-Fock)

Rozważmy układ, w którym mamy l spinorbitali o spinie α i k spinorbitali o spinie β , w dodatku część przestrzenna dla obydwu typów spinorbitali jest różna:

$$\Psi = |\phi_1\alpha\phi'_1\beta\phi_2\alpha\phi'_2\beta\cdots\phi_k\alpha\phi'_k\beta\cdots\phi_l\alpha|$$

lub

$$\Psi = | \overset{+}{\phi}_1 \overset{-}{\phi}'_1 \overset{+}{\phi}_2 \overset{-}{\phi}'_2 \cdots \overset{+}{\phi}_k \overset{-}{\phi}'_k \cdots \overset{+}{\phi}_l |$$

Dla takiej funkcji wyznaczkowej wartość elementu macierzowego $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ w oparciu o I regułę Slatera-Condona wynosi:

$$E = \sum_{p=1}^l I_p + \sum_{p'=1}^k I_{p'} + \frac{1}{2} \sum_{pq}^l (J_{pq} - K_{pq}) + \frac{1}{2} \sum_{p'q'}^k (J_{p'q'} - K_{p'q'}) + \sum_p^l \sum_{q'}^k J_{pq'}$$

Ogólne (bez wprowadzania spinu) równania Hartree-Focka

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

$$F(i) = h(i) + \sum_{q=1}^N [J_q(i) - K_q(i)]$$

Mamy dwa układy równań:

$$F(i)\phi_p(i) = \epsilon_p\phi_p(i) \quad p = 1, 2, \dots, l$$

$$F'(i)\phi'_p(i) = \epsilon'_p\phi'_p(i) \quad p = 1, 2, \dots, k$$

gdzie operatory Focka $F(i)$ oraz $F'(i)$ są zdefiniowane jako:

$$F(i) = h(i) + \sum_{q=1}^l [J_q(i) - K_q(i)] + \sum_{q=1}^k J'_q(i)$$

$$F'(i) = h(i) + \sum_{q=1}^k [J'_q(i) - K'_q(i)] + \sum_{q=1}^l J_q(i)$$

RHF - metoda Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi (Restricted Hartree-Fock)

Układ zamkniętopowłokowy, $N/2$ orbitali, każdy podwójnie obsadzony:

$$\Psi = |\phi_1\alpha\phi_1\beta\phi_2\alpha\phi_2\beta\cdots\phi_{\frac{N}{2}}\alpha\phi_{\frac{N}{2}}\beta|$$

lub

$$\Psi = | \phi_1^+ \phi_1^- \phi_2^+ \phi_2^- \cdots \phi_{\frac{N}{2}}^+ \phi_{\frac{N}{2}}^- |$$

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

$$F(i) = h(i) + \sum_{q=1}^{\frac{N}{2}} [2J_q(i) - K_q(i)]$$

Rozwiązywanie równań Hartree-Focka

Metoda rozwiązywania równań Hartree-Focka (HF) nosi nazwę metody SCF (Self Consistent Field) czyli **metody pola samouzgodnionego**.

Przykład: układ dwóch elektronów - jeden orbital, dwa spinorbitale - jedno równanie

$$F(1)\phi_1(1) = e_1\phi_1(1)$$

gdzie $F(1)$ przyjmuje postać:

$$F(1) = h(1) + 2J_1(1) - K_1(1)$$

Ponieważ z definicji operatorów J i K wynika, że

$$J_k(1)\phi_k(1) = K_k(1)\phi_k(1)$$

wobec czego ostatnie równanie można zapisać jako:

$$(h(1) + J_1(1))\phi_1(1) = e_1\phi_1(1) \quad (1)$$

a $J_1(1)$ jest równe:

$$J_1(1) = \int \phi_1^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2) d\tau$$

Złożoność tego równania polega na tym, że funkcję ϕ_1 znajdujemy rozwiązując równanie (1), ale aby to równanie utworzyć winniśmy znać operator $J_1(1)$ a tym samym funkcję ϕ_1 .

Metoda iteracyjna:

1. Zakładamy dowolną funkcję ϕ_1 - im bliższa rzeczywistej tym lepiej
2. Konstruujemy operator $J_1(1)$, a tym samym równanie HF (operator $h(1)$ jest trywialny)
3. Rozwiązujemy równanie (1), tym samym znajdujemy funkcję ϕ_1 - z reguły różną od założonej.
4. Konstruujemy operator $J_1(1)$, tym razem w oparciu o znalezioną funkcję ϕ_1
5. Powtarzamy punkty 3 i 4 tak długo aż funkcja wyznaczona z równania 1 nie będzie się różnić od funkcji użytej do konstrukcji operatora $J_1(1)$

Ponieważ funkcja ϕ_1 (gdy w operatorze $J_1(1)$ opisuje elektron 2) definiuje potencjał w jakim porusza się elektron 1, więc metoda SCF prowadzi do uzgodnienia potencjału wyjściowego z tym jaki uzyskuje się z równania H.F. - stąd nazwa SCF.

W ogólnym przypadku dla $\frac{N}{2}$ orbitali na wstępie *zakładamy* postać *wszystkich* orbitali by w pierwszej **iteracji** - po skonstruowaniu operatorów J i K po rozwiązaniu $\frac{N}{2}$ równań - wyznaczyć wszystkie orbitale. Te z kolei posłużą do skonstruowania operatorów i równań itd. aż do samouzgodnienia.

Nietrywialnym zagadnieniem jest rozwiązanie równań Hartree-Focka dla założonego uśrednionego potencjału pochodzącego od pozostałych elektronów. Dla atomów zasadniczym ułatwieniem jest:

$$\phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

ponieważ uśredniony potencjał w atomie ma symetrię sferyczną. W powyższych funkcjach nieznane są tylko części radialne i znajdujemy je na drodze numerycznej.

Numeryczne rozwiązania równań Hartree-Focka w postaci całkowo-różniczkowej możliwe są także dla liniowych molekuł. Metodą stosowaną dla wszystkich układów (atomów i cząsteczek) jest wariant metody Hartree-Focka zwany **metodą Hartree-Focka-Roothaana**.

Metoda Hartree-Focka-Roothaana

Przedstawiamy orbital (atomowy lub molekularny) jako kombinację liniową pewnych funkcji bazowych χ_p :

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

Wstawiamy ostatnie rozwinięcie do równania Hartree-Focka:

$$\begin{aligned} h(1)\phi_i(1) &+ \sum_j^N \int \phi_j^*(2)g(1,2)\phi_j(2)d\tau_2\phi_i(1) \\ &- \sum_j^N \int \phi_j^*(2)g(1,2)\phi_i(2)d\tau_2\phi_j(1) = e_i\phi_i(1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_r^M c_{ri} h \chi_r(1) &+ \sum_j^N \sum_r^M \sum_t^M \sum_u^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} \int (\chi_t^*(2) \chi_u(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2) \chi_r(1) \\ &- \sum_j^N \sum_r^M \sum_t^M \sum_u^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} \int (\chi_t^*(2) \chi_r(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2) \chi_u(1) = e_i \sum_r^M c_{ri} \chi_r(1) \end{aligned}$$

Mnożąc z lewej strony przez $\chi_q^*(1)$ i całkując:

$$\begin{aligned} \int \chi_q^*(1) \cdot \sum_r^M c_{ri} h \chi_r(1) &+ \sum_j^N \sum_r^M \sum_t^M \sum_u^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} \int (\chi_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_u(2) d\tau_2) \chi_r(1) \\ &- \sum_j^N \sum_r^M \sum_t^M \sum_u^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} \int (\chi_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(2) d\tau_2) \chi_u(1) = e_i \sum_r^M c_{ri} \chi_r(1) \end{aligned}$$

otrzymamy

$$\begin{aligned} \sum_r^M h_{qr} c_{ri} &+ \sum_j^N \sum_r^M \sum_t^M \sum_u^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} \langle qt|ru \rangle \\ &- \sum_j^N \sum_r^M \sum_t^M \sum_u^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} \langle qt|ur \rangle = e_i \sum_r^M c_{ri} s_{qr} \quad \text{dla } q = 1, \dots, M \end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned} h_{qr} &= \int \chi_q^*(1) h(1) \chi_r(1) d\tau_1 \\ s_{qr} &= \int \chi_q(1) \chi_r(1) d\tau_1 \\ \langle qt|ru \rangle &= \int \int \chi_q^*(1) \chi_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(1) \chi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

Ostatnią równość można zapisać prościej:

$$\begin{aligned} \sum_r^M h_{qr} c_{ri} &+ \sum_j^N \sum_r^M \sum_t^M \sum_u^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} (\langle qt|ru \rangle - \langle qt|ur \rangle) \\ &= e_i \sum_r^M c_{ri} s_{qr} \quad \text{dla } q = 1, \dots, M \end{aligned}$$

Definiując F_{qr} jako:

$$\begin{aligned} F_{qr} &= h_{qr} + \sum_t^M \sum_u^M (\sum_j^N c_{tj}^* c_{uj}) (\langle qt|ru \rangle - \langle qt|ru \rangle) \\ F_{qr} &= h_{qr} + \sum_t^M \sum_u^M (\sum_j^N c_{tj}^* c_{uj}) \langle qt||ru \rangle \\ F_{qr} &= h_{qr} + \sum_{tu}^M P_{tu} \langle qt||ru \rangle \end{aligned}$$

a macierz P_{tu} , zwaną macierzą gęstości elektronowej, otrzymuje się jako:

$$P_{tu} = \sum_j^N c_{tj}^* c_{uj}$$

otrzymamy:

$$\sum_r^M F_{qr} c_{ri} = e_i \sum_r^M c_{ri} s_{qr} \quad \text{dla } q = 1, \dots, M$$

lub

$$\sum_r^M (F_{qr} - e_i s_{qr}) c_{ri} = 0 \quad \text{dla } q = 1, \dots, M$$

lub w postaci macierzowej:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

Metoda Hartree-Focka-Roothaana bez ograniczeń spinowych - UHF

$$\begin{aligned}\phi_i &= \sum_{p=1}^M c_{pi} \chi_p \\ \phi'_i &= \sum_{p=1}^M c'_{pi} \chi_p\end{aligned}$$

Zapis w postaci macierzowej:
dla części odnoszącej się do spinu α :

$$\begin{aligned}FC &= SCE \\ C^\dagger SC &= 1\end{aligned}$$

i dla części odnoszącej się do spinu β :

$$\begin{aligned}F'C' &= SC'E' \\ C'^\dagger SC' &= 1\end{aligned}$$

Elementy macierzy F oraz F' (dla spinów α i β , odpowiednio) dane są następującym wyrażeniem:

$$\begin{aligned}F_{qr} &= h_{qr} + \sum_{tu=1}^M (P_{tu} \langle qt|ru \rangle - \frac{1}{2} P_{tu}^\alpha \langle qt|ur \rangle) \\ F'_{qr} &= h_{qr} + \sum_{tu=1}^M (P_{tu} \langle qt|ru \rangle - \frac{1}{2} P_{tu}^\beta \langle qt|ur \rangle)\end{aligned}$$

a macierz P_{tu} :

$$\begin{aligned}P_{tu} &= P_{tu}^\alpha + P_{tu}^\beta \\ P_{tu}^\alpha &= \sum_j^l c_{tj}^* c_{uj} \\ P_{tu}^\beta &= \sum_j^k c'_{tj} * c'_{uj}\end{aligned}$$

Przypomnijmy, że $N = l + k$ ($l = N_\alpha$, $k = N_\beta$).

Metoda Hartree-Focka-Roothaana z ograniczeniami spinowymi - RHF

$$\phi_p = \sum_{i=1}^M c_{ip} \chi_i$$

Równania dla metody RHF otrzymuje się natychmiast, uwzględniając fakt, że:

$$l = N_\alpha = N_\beta = k = \frac{N}{2}$$

oraz, że

$$\phi_k = \phi'_k$$

Otrzymujemy teraz dwa identyczne bloki z identycznymi rozwiązaniami dla orbitali α i β . Wystarczy rozwiązać tylko jedno z dwóch identycznych równań macierzowych:

$$FC = SCE \tag{2}$$

$$C^\dagger SC = 1 \tag{3}$$

Elementy macierzy F zapisujemy jako:

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{kl=1}^M p_{kl} (G_{ij,kl} - \frac{1}{2} G_{il,kj}) \tag{4}$$

Poszczególne symbole w ostatnim równaniu oznaczają:

$$h_{ij} = \int \chi_i^*(1) h(1) \chi_j(1) d\tau_1 \tag{5}$$

$$G_{ij,kl} = \int \chi_i^*(1) \chi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \tag{6}$$

$$p_{kl} = 2 \sum_{p=1}^{\frac{N}{2}} c_{kp}^* c_{lp} \tag{7}$$

Macierze F, C, S, E, p są macierzami kwadratowymi stopnia M:

- F nosi nazwę macierzy Hartree-Focka
- S nosi nazwę macierzy całek nakładania
- C nosi nazwę macierzy współczynników
- E jest diagonalną macierzą energii
- p jest macierzą gęstości jednoelektronowych (lub macierzą rzędów wiązań i ładunków)

Równania (2) i (3) to macierzowy zapis znanych z metody Ritza równań sekularnych:

$$\sum_{j=1}^M c_{jp}(F_{ij} - \epsilon_p S_{ij}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, M$$

Warunkiem istnienia nietrywialnych rozwiązań jest zerowanie się wyznacznika sekularnego:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \epsilon S_{11} & F_{12} - \epsilon S_{12} & \cdots & F_{1M} - \epsilon S_{1M} \\ F_{21} - \epsilon S_{21} & F_{22} - \epsilon S_{22} & \cdots & F_{2M} - \epsilon S_{2M} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ F_{M1} - \epsilon S_{M1} & F_{M2} - \epsilon S_{M2} & \cdots & F_{MM} - \epsilon S_{MM} \end{vmatrix} = 0$$

Równania (2-7) stanowią podstawę współczesnych metod obliczeniowych w chemii kwantowej.

Równania HFR rozwiązuje się metodą iteracyjną, analogiczną do metody HF:

Sposób postępowania:

1. Określamy bazę funkcyjną χ_i .
2. Zakładamy wyjściową postać orbitali poprzez przyjęcie pewnych współczynników w równaniu (1).
3. W oparciu o założone współczynniki c_{ij} wyznaczamy macierz p_{kl} rzędów wiązań.
4. Mamy wszystkie dane do obliczenia elementów macierzy F (i S).
5. Diagonalizujemy macierz F przy warunku $C^\dagger S C = 1$ i tym samym znajdujemy macierz C czyli nowy komplet współczynników kombinacji liniowej.
6. Wracamy do punktu 2.

Problem bazy funkcyjnej w obliczeniach metodą HFR:

dwa zasadnicze typy baz

- baza Slatera

$$\chi_i = N_i e^{-\alpha_i r}$$

- baza Gaussa

$$\chi_i = N_i e^{-\alpha_i r^2}$$

Generalnie baza Gaussa jest wolniej zbieżna. W obliczeniach atomowych - porównywalny stopień trudności obliczania całek.

Na rys. 1 zaprezentowano wykres funkcji $f(x) = e^{-ax^2}$ a na rys. 2 zależność od r funkcji e^{-ar^2} gdzie r jest zmienną niezależną we współrzędnych sferycznych i reprezentuje odległość danego punktu od początku układu współrzędnych.

Podsumowanie:

- Atomy:

- przedmiotem obliczeń jest część radialna orbitalu
- możliwość rozwiązania równań H-F bez konieczności wprowadzania rozwinięcia na funkcje bazowe: $\phi_p = \sum_{i=1}^M c_{ip} \chi_i$: numeryczny HF
- możliwość zastosowania metody HFR

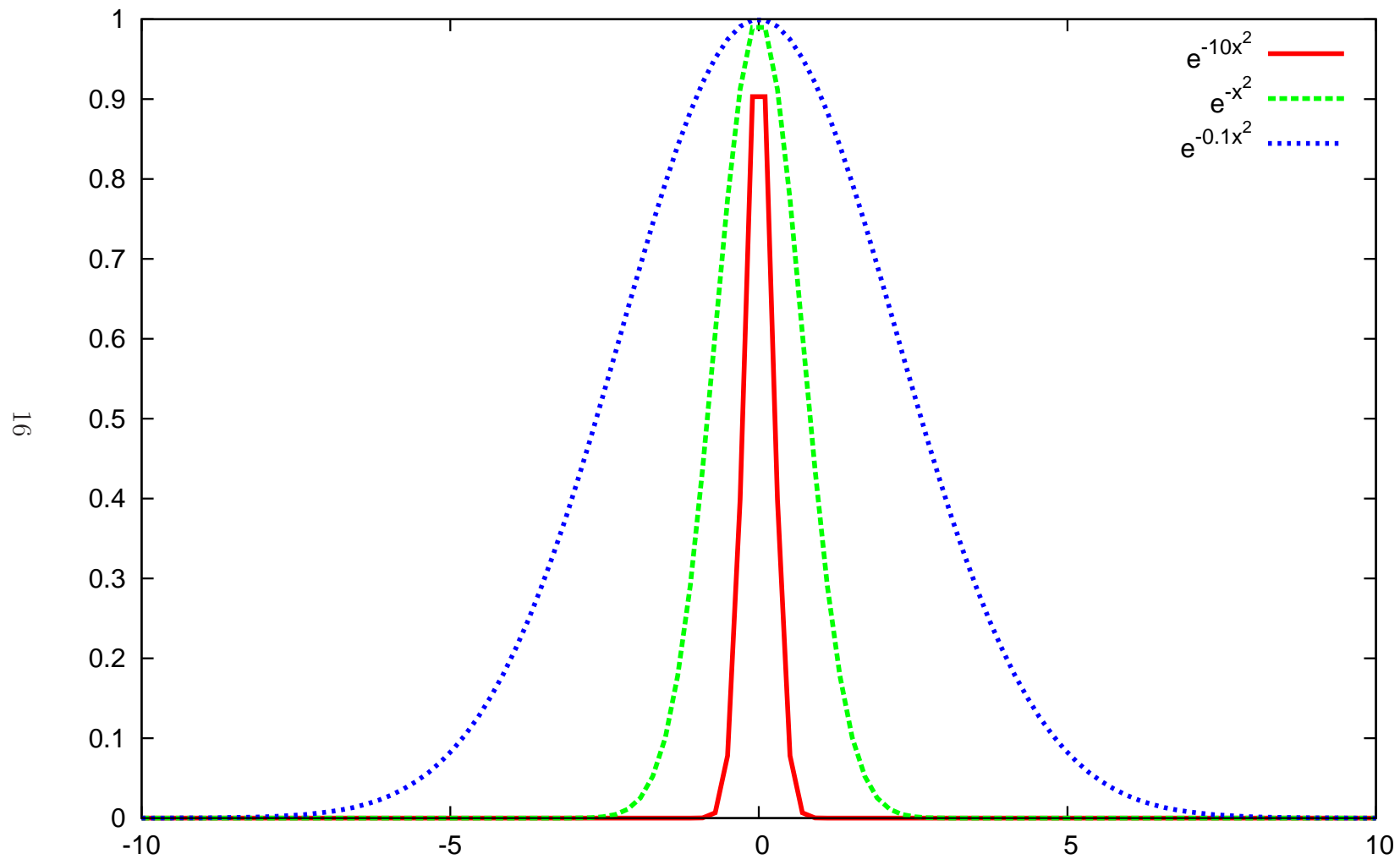
- Cząsteczki:

- brak możliwości zapisania orbitalu jako iloczynu części radialnej i kątowej, więc: poszukujemy pełnej postaci orbitalu
- ograniczona możliwość rozwiązania równań HF metodą numeryczną (tylko dla cząsteczek liniowych i przy tym stosowana sporadycznie)
- podstawowa metoda obliczeniowa to metoda HFR.
- w związku z c) każde obliczenia molekularne związane są z wyborem bazy.

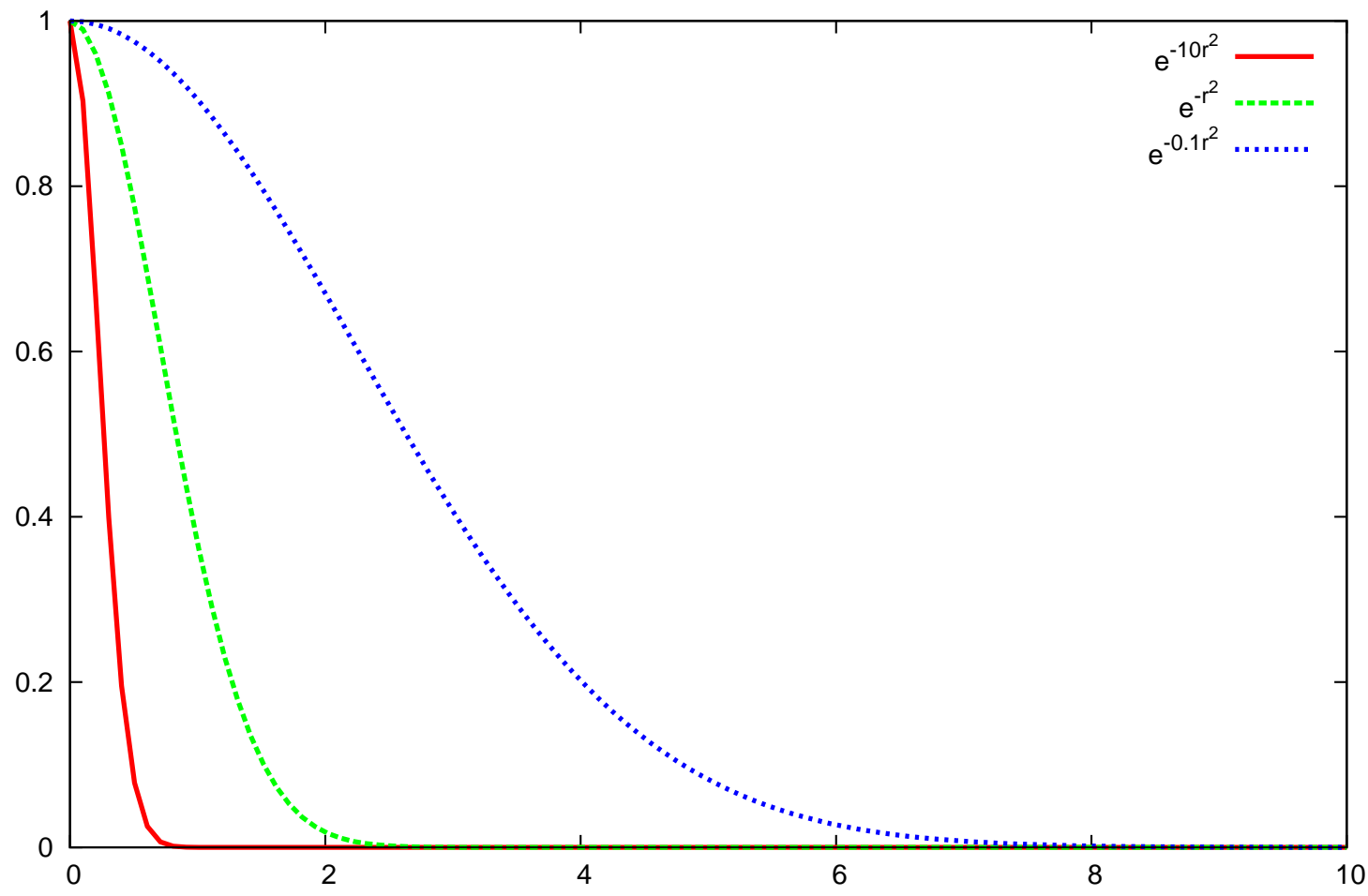
W metodzie HFR

Liczba znalezionych orbitali jest równa liczbie funkcji bazy

Rys. 1
Wykres funkcji e^{-ax^2}



Rys. 2
Wykres funkcji e^{-ar^2}



Na koniec jeszcze zaprezentujemy fragment programu komputerowego dla metody HFR (a precyzyjniej cykl SCFu). Zakładamy, że wszystkie potrzebne całki zostały wyznaczone wcześniej i na starcie tego programu są one dostępne. Są one zawarte w tablicach: ekin, epot, i twoel. Pominięto także tworzenie macierzy $S^{\frac{1}{2}}$, co też odbywa się raz, a więc poza cyklem SCFu (sposób rozwiązywania: poprzez symetryczną ortogonalizację Löwdina). Zaprezentowany poniżej fragment kodu to jest cały program SCF dla metody HFR, poza tworzeniem wspomnianych tablic. Program ten został zapisany poprzez standardowe procedury algebry liniowej z ogólnodostępnych pakietów algebry liniowej takich jak LAPACK czy LINPACK.

program: pętla SCF (RHF)

```

777 continue
iterscf=iterscf+1
call zeroma(fka,1,n2)
call matmul(twoel,pa,coua,n2,1,n2,1,0)
call matmul(twoel,pb,coua,n2,1,n2,0,0)
call mtrans(twoel,n,10)
call matmul(twoel,pa,xcha,n2,1,n2,1,1)
call mtrans(twoel,n,10)
call vecadd(fka,ekin,n2)
call vecadd(fka,epot,n2)
call vecadd(fka,coua,n2)
call vecadd(fka,xcha,n2)
ecoul_a=half*ddot(n2,pa,1,coua,1)
eexch_a=half*ddot(n2,pa,1,xcha,1)
ekina =ddot(n2,pa,1,ekin,1)
epota =ddot(n2,pa,1,epot,1)
Escfa =ekina+epota+ecoul_a+eexch_a
call matmul(ovrl,fka,ca,n,n,n,1,0)
call matmul(ca,ovrl,fka,n,n,n,1,0) !fk- >f'
call eig(fka,cov,0,n,0)
call matmul(ovrl,cov,ca,n,n,n,1,0)
call matmult(ca,ca,pa,n,n,noca,1,0)
if(dabs(Escfa-Eold).gt.tresh)then
Eold=Escfa
if(iterscf.lt.100)goto 777
endif

```

Fragment programu UHF, a więc bez ograniczeń spinowych jest podany poniżej. Tablica FKA jest macierzą Focka, PA i PB są macierzami gęstości. I oto jak działa program: po wyzerowaniu macierzy FKA wyznaczamy wkład do macierzy Focka od składnika kulombowskiego, dla spinu α i dla spinu β , czyli innymi słowy macierz COUA, mnożąc dwie macierze: TWOEL i PA (PB). Po zamianie dwóch ostatnich indeksów w tablicy TWOEL wyznaczamy wkład wymienny i tutaj uwzględniamy tylko spin α . Dalej tworzymy macierz Focka dodając do wyzerowanej macierzy FKA: składnik energii kinetycznej, energii potencjalnej (oddziaływanie z jądrami atomowymi), składnik kulombowski i wymienny. Następnie za pomocą macierzy $S^{\frac{1}{2}}$ dokonujemy transformacji macierzy FKA do bazy ortogonalnej, wykonujemy diagonalizację otrzymując wartości własne i wektory własne. Wektory własne przeprowadzamy do bazy nieortogonalnej i wyznaczamy macierz gęstości, po czym zakładając, że rozwiązania są nieuzbieżnione wracamy do początku cyklu.

```

777 continue
iterscf=iterscf+1
call zeroma(fka,1,n2)
call matmul(twoel,pa,coua,n2,1,n2,1,0)
call matmul(twoel,pb,coua,n2,1,n2,0,0)
call mtrans(twoel,n,10)
call matmul(twoel,pa,xcha,n2,1,n2,1,1)
call mtrans(twoel,n,10)
call vecadd(fka,ekin,n2)
call vecadd(fka,epot,n2)
call vecadd(fka,coua,n2)
call vecadd(fka,xcha,n2)
ecoul_a=half*ddot(n2,pa,1,coua,1)
eexch_a=half*ddot(n2,pa,1,xcha,1)
ekina =ddot(n2,pa,1,ekin,1)
epota =ddot(n2,pa,1,epot,1)
Escfa =ekina+epota+ecoul_a+eexch_a
call matmul(ovrl,fka,ca,n,n,n,1,0)
call matmul(ca,ovrl,fka,n,n,n,1,0) !fk- >f'
call eig(fka,cov,0,n,0)
call matmul(ovrl,cov,ca,n,n,n,1,0)
call matmult(ca,ca,pa,n,n,noca,1,0)

call zeroma(fkb,1,n2)
call matmul(twoel,pb,coub,n2,1,n2,1,0)
call matmul(twoel,pa,coub,n2,1,n2,0,0)
call mtrans(twoel,n,10)
call matmul(twoel,pb,xchb,n2,1,n2,1,1)
call mtrans(twoel,n,10)
call vecadd(fkb,ekin,n2)
call vecadd(fkb,epot,n2)
call vecadd(fkb,coub,n2)
call vecadd(fkb,xchb,n2)
ecoul_b=half*ddot(n2,pb,1,coub,1)
eexch_b=half*ddot(n2,pb,1,xchb,1)
ekinb =ddot(n2,pb,1,ekin,1)
epotb =ddot(n2,pb,1,epot,1)
Escfb =ekinb+epotb+ecoul_b+eexch_b
call matmul(ovrl,fkb,cb,n,n,n,1,0)
call matmul(cb,ovrl,fkb,n,n,n,1,0) !fk- >f'
call eig(fkb,cov,0,n,0)
call matmul(ovrl,cov,cb,n,n,n,1,0)
call matmult(cb,cb,pb,n,n,nocb,1,0)

if(dabs(Escfa+Escfb)-Eold).gt.tresh)then
Eold=Escfa+Escfb
if(iterscf.lt.100)goto 777
endif

```

BAZY FUNKCYJNE

Każde obliczenia związane są z wyborem bazy funkcyjnej, jako że na funkcje bazowe rozwijamy orbitale molekularne (Molecular Orbital, MO) niezbędne do kolejnych etapów obliczeń. Jak wspomniano wyróżniamy dwa zasadnicze typy baz:

- bazy Slatera (Slater Type Orbitals, STO)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_l^m(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\alpha r} \quad (8)$$

- bazy Gaussa (Gaussian Type Orbitals, GTO)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_l^m(\theta, \phi)r^{(2n-2-l)}e^{-\alpha r^2} \quad (9)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\alpha r^2} \quad (10)$$

gdzie w powyższym równaniu (10) $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ oraz

N - stała normalizacyjna,

Y_l^m - funkcje sferyczne,

a suma l_x , l_y i l_z determinuje typ orbitalu (np. $l_x + l_y + l_z = 1$ - orbital typu p). Należy pamiętać, iż w reprezentacji kartezjańskiej stosuje się 6 funkcji kątowych dla funkcji typu d a nie 5 jak w przypadku reprezentacji sferycznej. Podobnie z funkcjami typu f (7 sferycznych - 10 kartezjańskich), g (9 - 15), h (11 - 21), etc. Tak więc jeżeli:

$$\begin{aligned} l_x + l_y + l_z = 0 & \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{s} \\ l_x + l_y + l_z = 1 & \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{p} \\ l_x + l_y + l_z = 2 & \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{d} \\ l_x + l_y + l_z = 3 & \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{f} \\ l_x + l_y + l_z = 4 & \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{g} \\ l_x + l_y + l_z = 5 & \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{h} \\ l_x + l_y + l_z = 6 & \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{i} \end{aligned}$$

Generalnie baza Gaussa jest wolniej zbieżna ale nie ma w ich przypadku problemów z obliczaniem całek dwuelektronowych i dlatego też większość obecnie stosowanych programów obliczeniowych wykorzystuje właśnie ten typ, jako że w bazach typu Slatera całki jedno- i dwu-centrowe: $\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^a \chi_l^a \rangle$, np. $\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^b \chi_l^b \rangle$ obliczane są analitycznie natomiast trój- i cztero-centrowe: np. $\langle \chi_i^a \chi_j^b | \chi_k^c \chi_l^c \rangle$, $\langle \chi_i^a \chi_j^b | \chi_k^c \chi_l^d \rangle$ - numerycznie. W przypadku baz typu Gaussa wszystkie całki obliczane są analitycznie.

Ponadto w bazach gaussowskich oprócz *baz prymitywnych* jak w równaniu 10, które zlokalizowane np. na atomie b mają postać:

$$g_u = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\alpha r^2} \quad (11)$$

mamy również *bazy skonstruktowane*, biorąc liniową kombinację kilku gaussianów:

$$G_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (12)$$

gdzie G_r to skonstruktowana funkcja Gaussa, g_u to prymitywne funkcje Gaussa, a d_{ur} – współczynniki kontrakcji. Współczynniki te są ustalone przez twórców baz i nie podlegają optymalizacji w czasie obliczeń.

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

Ważniejsze bazy funkcyjne

- **Baza minimalna (single zeta):** 1 funkcja na orbital atomowy

H,He	Li – Ne	Na – Ar	K,Ca	Sc – Kr
1	5	9	13	18

- **Baza DZ (double zeta):** po dwie funkcje radialne dla orbitalu danej powłoki

H,He	Li – Ne	Na – Ar	K,Ca	Sc – Kr
2	10	18	26	36

- Analogicznie dla baz **TZ (triple zeta)**, **QZ (quadruple zeta)** etc.

- Bazy **Split Valence – SV (VDZ, VTZ, ...):**

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)

Podobnie można dodawać funkcje polaryzacyjne do baz SV, np. VDZP (czyli baza VDZ + funkcje polaryzacyjne).

- **Bazy Pople'a: STO-nG, n-klG**

W STO-nG orbitale molekularne rozwijane są na orbitale atomowe Slatera, a te następnie na n ($=2, 3, 4, 5, 6$) funkcji Gaussa, np. STO-2G, STO-6G.

W n-klG zamiast orbitali atomowych wprowadza się trzy optymalizowane kontrakcje funkcji Gaussa, tj. n-składnikową (typu s) oraz k- i l-składnikową (typu s i p o tych samych wykładnikach), np. 4-31G, 6-31G.

Dodanie funkcji polaryzacyjnych, czyli tych o wyższym l w bazach Pople'owskich zaznacza się przy użyciu *, np. 6-31G* (czasami też przez jej dopisanie w nawiasie okrągłym, np. 6-31G(d)). Natomiast dodanie funkcji dyfuzyjnych (o małych wykładnikach α) odbywa się przez dodanie znaku +, np. 6-31+G.

- **Baza Sadleja PBS (Polarized Basis set of Sadlej):**

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	l.funkcji/atom
PBS	3	2		9

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	l.funkcji/atom
PBS	5	3	2	24

- Bazy cc (korelacyjno konsystentne) Dunninga:

- cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6)
correlation consistent - polarized Valence X Zeta

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	l.funkcji/atom
cc-pVDZ	2	1					5
cc-pVTZ	3	2	1				14
cc-pVQZ	4	3	2	1			30
cc-pV5Z	5	4	3	2	1		55
cc-pV6Z	6	5	4	3	2	1	91

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
cc-pVDZ	3	2	1					14
cc-pVTZ	4	3	2	1				30
cc-pVQZ	5	4	3	2	1			55
cc-pV5Z	6	5	4	3	2	1		91
cc-pV6Z	7	6	5	4	3	2	1	140

- cc-pCVXZ (X=D,T,Q,5,6)
correlation consistent - polarized Core Valence X Zeta

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	l.funkcji/atom
cc-pCVDZ	2	1					5
cc-pCVTZ	3	2	1				14
cc-pCVQZ	4	3	2	1			30
cc-pCV5Z	5	4	3	2	1		55
cc-pCV6Z	6	5	4	3	2	1	91

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
cc-pCVDZ	4	3	1					18
cc-pCVTZ	6	5	3	1				43
cc-pCVQZ	8	7	5	3	1			84
cc-pCV5Z	10	9	7	5	3	1		145
cc-pCV6Z	12	11	9	7	5	3	1	230

- Rozszerzone bazy cc Dunninga:

- **aug-cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6)**

augmented - correlation consistent - polarized Valence X Zeta

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h		l.funkcji/atom
aug-cc-pVDZ	3	2						9
aug-cc-pVTZ	4	3	2					23
aug-cc-pVQZ	5	4	3	2				46
aug-cc-pV5Z	6	5	4	3	2			80
aug-cc-pV6Z	7	6	5	4	3	2		127

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
aug-cc-pVDZ	4	3	2					23
aug-cc-pVTZ	5	4	3	2				46
aug-cc-pVQZ	6	5	4	3	2			80
aug-cc-pV5Z	7	6	5	4	3	2		127
aug-cc-pV6Z	8	7	6	5	4	3	2	189

- **aug-cc-pCVXZ (X=D,T,Q,5,6)**
 augmented - correlation consistent - polarized Core Valence X Zeta

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	l.funkcji/atom
aug-cc-pCVDZ	2	1					5
aug-cc-pCVTZ	3	2	1				14
aug-cc-pCVQZ	4	3	2	1			30
aug-cc-pCV5Z	5	4	3	2	1		55
aug-cc-pCV6Z	6	5	4	3	2	1	91

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
aug-cc-pCVDZ	5	4	2					27
aug-cc-pCVTZ	7	6	4	2				59
aug-cc-pCVQZ	9	8	6	4	2			109
aug-cc-pCV5Z	11	10	8	6	4	2		181
aug-cc-pCV6Z	13	12	10	8	6	4	2	279

Na stronie internetowej: <https://bse.pnl.gov/bse/portal> można znaleźć większość używanych baz funkcyjnych w różnym formacie zależnym od wyboru pakietu obliczeniowego.

Poniżej zaprezentowany jest fragment pliku wyjściowego (OUTPUT) z informacją o bazie funkcyjnej (DZ) jaką użyto w obliczeniach dla cząsteczki wody, gdzie zawarte są szczegółowe informacje (tj. wykładniki i współczynniki kontrakcji) o bazie funkcyjnej DZ dla tlenu i wodoru jako składowych cząsteczki wody.

Gaussian basis information:

	atom		exponent	coefficients		
H #1	1	S				
		1	19.240600	0.0328280	0.0000000	
		2	2.899200	0.2312080	0.0000000	
		3	0.653400	0.8172380	0.0000000	
		4	0.177600	0.0000000	1.0000000	
O #2	1	S				
		5	7816.540000	0.0020310	0.0000000	0.0000000
		6	1175.820000	0.0154360	0.0000000	0.0000000
		7	273.188000	0.0737710	0.0000000	0.0000000
		8	81.169600	0.2476060	0.0000000	0.0000000
		9	27.183600	0.6118320	0.0000000	0.0000000
		10	3.413600	0.2412050	0.0000000	0.0000000
		11	9.532200	0.0000000	1.0000000	0.0000000
		12	0.939800	0.0000000	0.0000000	1.0000000
		13	0.284600	0.0000000	0.0000000	1.0000000
O #2	1	X				
		14	35.183200	0.0195800	0.0000000	
		15	7.904000	0.1241890	0.0000000	
		16	2.305100	0.3947270	0.0000000	
		17	0.717100	0.6273750	0.0000000	
		18	0.213700	0.0000000	1.0000000	
O #2	1	Y				
		19	35.183200	0.0195800	0.0000000	
		20	7.904000	0.1241890	0.0000000	
		21	2.305100	0.3947270	0.0000000	
		22	0.717100	0.6273750	0.0000000	
		23	0.213700	0.0000000	1.0000000	
O #2	1	Z				
		24	35.183200	0.0195800	0.0000000	
		25	7.904000	0.1241890	0.0000000	
		26	2.305100	0.3947270	0.0000000	
		27	0.717100	0.6273750	0.0000000	
		28	0.213700	0.0000000	1.0000000	
H #3	1	S				
		29	19.240600	0.0328280	0.0000000	
		30	2.899200	0.2312080	0.0000000	
		31	0.653400	0.8172380	0.0000000	
		32	0.177600	0.0000000	1.0000000	

Pakiem metod kwantowochemicznych, który dysponuje możliwością obliczeń typu SCF dla referencji UHF i RHF jest np. pakiet [ACES2](http://www.qtp.ufl.edu/ACES) ([Advanced Concepts in Electronic Structure: www.qtp.ufl.edu/ACES](http://www.qtp.ufl.edu/ACES)). [ACES2](http://www.qtp.ufl.edu/ACES) jest programem stworzonym w Quantum Theory Project, University of Florida. Autorzy: J. F. Stanton, J. Gauss, S. A. Perera, J. D. Watts, A. D. Yau, M. Nooijen, N. Oliphant, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balkova, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Huber, J. Pittner, W. Cencek, D. Taylor, R. J. Bartlett. Całki: VMOL (J. Almlöf, P. Taylor); VPROPS (P. R. Taylor); ABACUS (T. U. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Joergensen, J. Olsen, P. R. Taylor); HONDO/GAMESS (M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery).

Postać pliku wejściowego ([ZMATU](#)), na podstawie którego obliczenia zostaną wykonane, jest następująca:

OBLICZENIA SCF DLA H2O

O

H 1 R

H 1 R 2 A

R=0.957

A=104.5

[ACES2*\(CALCLEVEL=SCF,REFERENCE=RHF,BASIS=DZ,MULTIPLICITY=1
SYMMETRY=OFF,PRINT=10\)](#)

Więcej informacji o słowach kluczowych dla tego pakietu można znaleźć na stronie www.qtp.ufl.edu/ACES.

Skrypt ([skrypt_aces2](#)) do uruchamiania programu na serwerze zcht (instrukcje związane z łączeniem się z serwerem poda prowadzący zajęcia) ma postać:

```
cd /scr/zcht/
mkdir h2o
cd h2o
unalias rm
rm *
ls
cp /home/zcht/dat/ZMAT ZMAT
ln -s /home/zcht/aces2/basis/GENBAS GENBAS
/home/zcht/aces2/bin/xaces2 >/home/zcht/h2o.out
rm *
```

Wyniki obliczeń znajdują się w [pliku wyjściowym](#) h2o.out. Poniżej zebrano kilka informacji wydrukowanych w tym pliku w ramach obliczeń energii SCF.

Obliczenia SCF dla H₂O (baza DZ, $R_{OH}=0.957 \text{ \AA}$, $\alpha=104.5^\circ$)

Zbieżność cyklu iteracyjnego [a.u.]

Iteration	Total Energy	Larger Error in FDS-SDT
0	-70.5284269806	0.1647086097D+01
1	-72.2996119667	0.1518810876D+01
2	-74.4568566866	0.1016843460D+01
3	-75.2582552873	0.8622797914D+00
4	-75.7233599919	0.4940828300D+00
5	-75.8927377438	0.3467657320D+00
6	-75.9657473944	0.1940230245D+00
7	-75.9924480487	0.1287788223D+00
8	-76.0029709387	0.7381446783D-01
9	-76.0092861364	0.2101906009D-03
10	-76.0092861755	0.3956256045D-04
11	-76.0092861765	0.5127086355D-05
12	-76.0092861765	0.2191203148D-06
13	-76.0092861765	0.2153005485D-07

VSCF: SCF has converged.

E(SCF) = -76.0092861765

**Wydruk orbitali molekularnych (zajętych i wirtualnych)
w ramach pakietu ACES2**

H₂O, baza DZ, $R_{OH}=0.957 \text{ \AA}$, $\alpha=104.5^\circ$

ORBITAL EIGENVALUES (ALPHA) (1H = 27.2113957 eV)

MO	E(hartree)	E(eV)	FULLSYM	COMPSYM
1	-20.5591800378	-559.4439832750	A1	A (1)
2	-1.3620203399	-37.0624744214	A1	A (1)
3	-0.7174054854	-19.5216045407	B1	A (1)
4	-0.5669372340	-15.4271534107	A1	A (1)
5	-0.5063395620	-13.7782061801	B2	A (1)
6	0.2186108936	5.9487075304	A1	A (1)
7	0.3109779931	8.4621452252	B1	A (1)
8	0.8655729785	23.5534488249	B2	A (1)
9	0.8915334058	24.2598682859	A1	A (1)
10	0.9144476198	24.8833960301	B1	A (1)
11	1.2249373668	33.3322553950	A1	A (1)
12	1.2351913589	33.6112808329	B1	A (1)
13	1.6746647426	45.5699649754	A1	A (1)
14	43.3353321310	1179.2148704084	A1	A (1)

Orbitale zajęte: 1–5 (całkowita liczba elektronów = 10)

Orbitale wirtualne: 6–14

Liczba funkcji bazowych: 14.

Liczba orbitali molekularnych zależy od liczby funkcji bazowych a nie od liczby funkcji prymitywnych. W naszym przypadku mamy czternaście orbitali molekularnych ponieważ baza funkcyjna DZ w przypadku wody zawiera 14 funkcji bazowych (po dwie od atomów wodoru i dziesięć od atomu tlenu, czyli sumarycznie 14 (2+2+10)).

Bardziej szczegółowa postać wydruku orbitali molekularnych (numer MO, energia MO, współczynniki kombinacji liniowej funkcji bazowych wchodzących w skład MO) w ramach pakietu ACES2

H₂O, baza DZ: $R_{OH}=0.957 \text{ \AA}$, $\alpha=104.5^\circ$

		MO 1	MO 2	MO 3	MO 4
BASIS/ORB	E	-20.55918	-1.36202	-0.71741	-0.56694
1; H	S	0.00002	0.13804	-0.25568	0.13993
2; H	S	-0.00017	0.00652	-0.13096	0.05942
3; O	S	0.58100	-0.13024	0.00000	0.04737
4; O	S	0.46124	-0.18064	0.00000	0.06606
5; O	S	-0.00013	0.50917	-0.00000	-0.19955
6; O	S	0.00187	0.45071	-0.00000	-0.26891
7; O	X	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
8; O	Y	0.00000	-0.00000	0.57450	-0.00000
9; O	Z	0.00168	0.12909	0.00000	0.62614
10; O	X	-0.00000	-0.00000	-0.00000	0.00000
11; O	Y	0.00000	0.00000	0.17671	-0.00000
12; O	Z	-0.00046	0.03290	0.00000	0.32650
13; H	S	0.00002	0.13804	0.25568	0.13993
14; H	S	-0.00017	0.00652	0.13096	0.05942

		MO 5	MO 6	MO 7	MO 8
BASIS/ORB	E	-0.50634	0.21861	0.31098	0.86557
1; H	S	-0.00000	-0.05273	0.03869	0.00000
2; H	S	0.00000	-1.05723	1.57288	0.00000
3; O	S	0.00000	-0.04962	0.00000	0.00000
4; O	S	-0.00000	-0.06634	0.00000	0.00000
5; O	S	0.00000	0.10419	-0.00000	-0.00000
6; O	S	0.00000	1.26121	0.00000	-0.00000
7; O	X	0.72884	0.00000	0.00000	-0.90163
8; O	Y	0.00000	0.00000	0.40175	-0.00000
9; O	Z	-0.00000	0.26786	-0.00000	0.00000
10; O	X	0.40889	0.00000	-0.00000	1.08488
11; O	Y	-0.00000	0.00000	1.02783	0.00000
12; O	Z	-0.00000	0.52494	0.00000	-0.00000
13; H	S	-0.00000	-0.05273	-0.03869	-0.00000
14; H	S	-0.00000	-1.05723	-1.57288	-0.00000

		MO 9	MO 10	MO 11	MO 12
BASIS/ORB	E	0.89153	0.91445	1.22494	1.23519
1; H	S	-0.16270	0.57987	1.00053	-0.79229
2; H	S	-0.27933	0.34843	-0.59595	1.32798
3; O	S	-0.02253	-0.00000	0.05529	-0.00000
4; O	S	-0.03160	-0.00000	0.08475	-0.00000
5; O	S	0.08377	0.00000	-0.40167	0.00000
6; O	S	0.39992	0.00000	0.22247	-0.00000
7; O	X	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
8; O	Y	0.00000	-0.50586	-0.00000	-0.86649
9; O	Z	-0.86386	-0.00000	-0.40587	0.00000
10; O	X	0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000
11; O	Y	-0.00000	1.61983	0.00000	1.02876
12; O	Z	1.32368	0.00000	-0.12043	0.00000
13; H	S	-0.16270	-0.57987	1.00053	0.79229
14; H	S	-0.27933	-0.34843	-0.59595	-1.32798

		MO 13	MO 14
BASIS/ORB	E	1.67466	43.33533
1; H	S	-0.37127	-0.00663
2; H	S	-0.68590	-0.08905
3; O	S	0.14035	-1.73134
4; O	S	0.24789	1.87711
5; O	S	-1.96674	-0.39393
6; O	S	2.93919	0.35666
7; O	X	0.00000	-0.00000
8; O	Y	0.00000	-0.00000
9; O	Z	-0.03621	-0.00952
10; O	X	0.00000	0.00000
11; O	Y	-0.00000	-0.00000
12; O	Z	0.73397	0.06933
13; H	S	-0.37127	-0.00663
14; H	S	-0.68590	-0.08905