

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:

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

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

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

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

otrzymamy

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

gdzie

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

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:

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

$$F_{qr} = h_{qr} + \sum_t^M \sum_u^M \left(\sum_j^N c_{tj}^* c_{uj} \right) \langle qt||ru\rangle$$

$$F_{qr} = h_{qr} + \sum_{tu}^M P_{tu} \langle qt||ru\rangle$$

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

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

$$\phi'_i = \sum_{p=1}^M c'_{pi} \chi_p$$

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

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

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:

$$F_{qr} = h_{qr} + \sum_{tu=1}^M (P_{tu} \langle qt|ru \rangle - \frac{1}{2} P_{tu}^{\alpha} \langle qt|ur \rangle)$$

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

matrycę P_{tu} :

$$P_{tu} = P_{tu}^{\alpha} + P_{tu}^{\beta}$$

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

$$P_{tu}^{\beta} = \sum_j^k c'_{tj} * c'_{uj}$$

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

Metoda Hartree-Focka-Roothaana z ograniczeniami spinowymi - RHF

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

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

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

oraz, że

$$\phi_k = \phi'_k$$

Zatem wychodząc z równań () otrzymujemy teraz dwa identyczne bloki z identycznymi rozwiązaniami dla orbitali α i β . Wystarczy rozwiązać tylko jedno z dwóch identycznych równań macierzowych:

$$FC = SCE$$

$$C^\dagger SC = 1$$

Elementy macierzy Focka zapisane są jako:

$$F_{qr} = h_{qr} + \sum_{tu=1}^M P_{tu} (\langle qt|ru \rangle - \frac{1}{2} \langle qt|ur \rangle)$$

elementy macierzy gęstości:

$$P_{tu} = 2 \sum_j^{\frac{N}{2}} c_{tj}^* c_{uj}$$

a poszczególne symbole w ostatnim równaniu oznaczają:

$$h_{ij} = \int \chi_i^*(1) \hat{h}(1) \chi_j(1) d\tau_1 \quad (2)$$

$$G_{ij,kl} = \int \chi_i^*(1) \chi_j(1) \frac{ke^2}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3)$$

$$p_{kl} = 2 \sum_{p=1}^{\frac{N}{2}} c_{kp}^* c_{lp} \quad (4)$$

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 H-F-R 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 $C^\dagger SC = 1$ i tym samym znajdujemy macierz C czyli nowy komplet współczynników kombinacji liniowej.
 6. Wracamy do punktu 2
-

Problem bazy funkcyjnej w obliczeniach metodą H-F-R:
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.

Podsumowanie:

- Atomy:

- a)** przedmiotem obliczeń jest część radialna orbitalu

- b)** możliwość rozwiązania równań H-F bez konieczności wprowadzania rozwinięcia na funkcje bazowe: $\phi_p = \sum_{i=1}^m c_{ip} \chi_i$: numeryczny H-F

- c)** możliwość zastosowania metody H-F-R

- Cząsteczki:

- a)** brak możliwości zapisania orbitalu jako iloczynu części radialnej i kątowej, więc: poszukujemy pełnej postaci orbitalu

- b)** ograniczona możliwość rozwiązania równań H-F metodą numeryczną (tylko dla cząsteczek liniowych i przy tym stosowana sporadycznie)

- c)** podstawowa metoda obliczeniowa to metoda H-F-R.

- d)** w związku z c) każde obliczenia molekularne związane są z wyborem bazy.

W metodzie H-F-R

Liczba znalezionych orbitali jest równa liczbie funkcji bazy

$\text{H}_2\text{O DZ: } R_{OH}=0.97551, \alpha=104.5^\circ$

Zbieżność cyklu iteracyjnego [a.u.]

Energia oddziaływania międzyjadowego 9.009361130096

ter= 1 energia scf= 9.009361130096
ter= 2 energia scf= -70.525244605676
ter= 3 energia scf= -72.322815353597
ter= 4 energia scf= -74.429893227764
ter= 5 energia scf= -75.222236482280
ter= 6 energia scf= -75.701165322538
ter= 7 energia scf= -75.879809510157
ter= 8 energia scf= -75.959837845426
ter= 9 energia scf= -75.989887384491
ter= 10 energia scf= -76.002138250572
ter= 11 energia scf= -76.006816493081
ter= 12 energia scf= -76.008666596940
ter= 13 energia scf= -76.009380581705
ter= 14 energia scf= -76.009660074043
ter= 15 energia scf= -76.009768470560
ter= 16 energia scf= -76.009810749116
ter= 17 energia scf= -76.009827180454
ter= 18 energia scf= -76.009833580624
ter= 19 energia scf= -76.009836070108
ter= 20 energia scf= -76.009837039289
ter= 21 energia scf= -76.009837416397
ter= 22 energia scf= -76.009837563179

ter= 25 energia scf= -76.009837651183
ter= 26 energia scf= -76.009837654551
ter= 27 energia scf= -76.009837655861
ter= 28 energia scf= -76.009837656371
ter= 29 energia scf= -76.009837656569
ter= 30 energia scf= -76.009837656647
ter= 31 energia scf= -76.009837656677
ter= 32 energia scf= -76.009837656688
ter= 33 energia scf= -76.009837656693
ter= 34 energia scf= -76.009837656695
ter= 35 energia scf= -76.009837656695
ter= 36 energia scf= -76.009837656696
ter= 37 energia scf= -76.009837656696
ter= 38 energia scf= -76.009837656696

H₂O DZ:R_{OH}=0.97551,α=104.5°

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

MO	E(hartree)	E(eV)	SYM
1	-20.5581467923	-559.4158672234	A1
2	-1.3459497592	-36.6251714898	A1
3	-0.7172298745	-19.5168259222	B1
4	-0.5529640961	-15.0469248263	A1
5	-0.5024748697	-13.6730425093	B2
+++++			
6	0.2140350834	5.8241933474	A1
7	0.3061492548	8.3307485167	B1
8	0.8675500733	23.6072483352	B2
9	0.8917930379	24.2669332380	A1
10	0.9432639111	25.6675275338	B1
11	1.1693141396	31.8186697497	A1
12	1.2270667491	33.3901988610	B1
13	1.6522018387	44.9587180084	A1
14	43.3290697318	1179.0444617851	A1

H₂O DZ:R_{OH}=0.97551,α=104.5°

		MO 1	MO 2	MO 3	MO 4
	Basis	-20.55815	-1.34595	-0.71723	-0.55296
0	O S	0.58101	-0.13094	0.00000	0.04441
1	O S	0.46124	-0.18153	0.00000	0.06199
2	O S	-0.00017	0.51110	0.00000	-0.18861
3	O S	0.00188	0.46045	0.00000	-0.24976
4	O X	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5	O Y	0.00000	0.00000	0.56928	0.00000
6	O Z	0.00159	0.11705	0.00000	0.63327
7	O X	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
8	O Y	0.00000	0.00000	0.17885	0.00000
9	O Z	-0.00045	0.03248	0.00000	0.33885
10	H S	0.00004	0.13250	0.25314	0.13363
11	H S	-0.00018	0.00773	0.12839	0.06141
12	H S	0.00004	0.13250	-0.25314	0.13363
13	H S	-0.00018	0.00773	-0.12839	0.06141

BAZY FUNKCYJNE

Bazy Slatera (STO)

$$\chi_{\mathbf{a}} = N r_{\mathbf{a}}^{n-1} e^{-\xi r_{\mathbf{a}}} Y_l^m(\theta_{\mathbf{a}}, \phi_{\mathbf{a}})$$

Calki jednocentrowe: $\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^a \chi_l^a \rangle$ – **obliczane analitycznie**

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

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

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

Bazy Gaussa (GTO)

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

Wszystkie całki obliczane analitycznie!!!!

Funkcja prymitywna (baza prymitywna)
zlokalizowana na atomie b

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

Funkcja skonstruktowana (baza skonstruktowana): zlokalizowana
na atomie b

$$\chi_b^{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k \sum_k c_{ki} e^{-\zeta_k r^2}$$

Jezeli:

- $i+j+k=0$ — χ jest funkcją typu **s**
- $i+j+k=1$ — χ jest funkcją typu **p**
- $i+j+k=2$ — χ jest funkcją typu **d**
- $i+j+k=3$ — χ jest funkcją typu **f**
- $i+j+k=4$ — χ jest funkcją typu **g**
- $i+j+k=5$ — χ jest funkcją typu **h**
- $i+j+k=6$ — χ jest funkcją typu **i**

Przegląd baz funkcyjnych

f Baza minimalna: 1 funkcja na orbital atomowy

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

Baza DZ (double zeta): $(9s5p)/[4s2p]$

2	10	18	26	36
---	----	----	----	----

Baza TZ, QZ etc.

Split Valence (SV) basis set:

powłoki wewnętrzne – baza minimalna

powłoki walencyjne – DZ, TZ, etc.

Polarized basis sets: 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

Bazy Pople'a: STO-3G, 6-31G*, 6-31G**

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

Bazy Dunninga: 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
VDZ	2	1					5
VTZ	3	2	1				14
VQZ	4	3	2	1			30
V5Z	5	4	3	2	1		55
V6Z	6	5	4	3	2	1	91

www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html

Bazy Dunninga: 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
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

www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html

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
5VDZ	3	2					9
5VTZ	4	3	2				23
5VQZ	5	4	3	2			46
5V5Z	6	5	4	3	2		80
5V6Z	7	6	5	4	3	2	127

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
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