

### Porównanie obliczeń ROHF i UHF

Rozważmy płaski rodnik metylowy ze wszystkimi kątami HCH wynoszącymi  $120^\circ$  i odległościami C–H równymi  $1,1 \text{ \AA}$ . Obliczenia ROHF (w bazie STO-3G, patrz ramka „Popularne rodziny baz funkcyjnych”) dają całkowitą energię równą  $-39,07076$  hartree. Drugi najniższy orbital molekularny odpowiada kombinacji trzech wiązań  $\sigma$  C–H i ma współczynniki kombinacji linowej wynoszące:  $0,652$  dla orbitalu  $2s$  węgla i po  $0,223$  dla każdego z trzech orbitali  $1s$  atomów wodoru. Energia tego orbitalu wynosi  $-0,824$  hartree. Obliczenia UHF dla tego samego układu, przy założeniu tej samej struktury geometrycznej i zastosowaniu identycznej bazy funkcyjnej, dają energię  $-39,07552$  hartree, czyli o  $5$  milihartree niższą. Drugi najniższy orbital molekularny dla elektronów  $\alpha$  ma współczynniki równe odpowiednio  $0,720$  dla C  $2s$  i  $0,187$  dla H  $1s$ , a jego energia wynosi  $-0,897$  hartree. Drugi najniższy orbital molekularny dla elektronów  $\beta$  różni się kształtem i energią: współczynniki wynoszą odpowiednio  $0,581$  i  $0,260$ , a energia  $-0,787$  hartree. Wartość spodziewana kwadratu spinu wynosi  $0,767$  – odrobinę więcej niż  $0,750$  dla czystego dubletu.

Pierwszy człon po prawej stronie równania (2.14) jest czystą spinowo wartością oczekiwaną kwadratu spinu, drugi człon jest liczbą elektronów  $\beta$ , a ostatni sumą całek nakrywania między częściami przestrzennymi wszystkich par orbitali  $\alpha$  i orbitali  $\beta$ . Całki nakrywania przyjmują wartości między  $0$  a  $1$ : dwa zupełnie różne (ortogonalne) orbitale dają całkę nakrywania równą  $0$ , a dwa dokładnie identyczne orbitale – całkę równą  $1$ . Dla funkcji ROHF łatwo zauważyć, że dwa ostatnie człony wzajemnie się kasują. Wynika to z tego, że dla każdego zajętego orbitalu  $\beta$  (czyli każdego podwójnie zajętego orbitalu w metodzie ROHF) istnieje jedna całka nakrywania z odpowiadającym mu orbitalem  $\alpha$ , która ma wartość  $1$ . Wszystkie inne całki nakrywania mają wartość  $0$ . Dla funkcji UHF nie mamy do czynienia z takim wzorcem. W przypadku niewielkiego zanieczyszczenia spinowego wciąż będziemy mieli do czynienia z sytuacją, że każdy orbital  $\beta$  ma swój odpowiednik  $\alpha$ , z którym się silnie nakrywa, więc ich całka nakrywania będzie równa niemal, choć nie dokładnie, jeden. Dlatego drugi i trzeci człon w równaniu (2.14) prawie się skompensują, ale trzeci będzie trochę mniejszy od drugiego, i w sumie wartość spodziewana kwadratu spinu będzie trochę większa od czystej spinowo. Im bardziej części przestrzenne orbitali  $\alpha$  i  $\beta$  różnią się od siebie, tym różnice w kwadracie spinu stają się większe.

Do obliczeń dla układów otwartopowłokowych musimy wybrać metodę ROHF lub UHF. W metodzie ROHF funkcja falowa ma dobrze zdefiniowany spin, a jej analiza jest łatwiejsza, gdyż dobrze wiadomo, które orbitale odpowiadają niesparowanym elektronom, a które nie. Jednak jest trochę trudniej napisać program dla obliczeń ROHF niż dla obliczeń UHF, dlatego w niektórych pakietach i dla pewnych wariantów obliczeń dostępna jest tylko metoda UHF. Niekiedy również to, że UHF daje funkcję falową odpowiadającą niższej energii, skłania do jej zastosowania<sup>3</sup>.

## 2.6. Bazy funkcyjne

Analizując prowadzenie obliczeń metodą Hartree-Focka czy inną metodą kwantowochemiczną, warto rozważyć bardziej szczegółowo zbiór funkcji pojawiających się w równaniu (2.11), czyli *bazę funkcyjną*. Zbiór ten musi jednocześnie spełniać dwa sprzeczne wymagania. Z jednej strony powinien być tak duży, jak to możliwe, aby orbitale molekularne budowane jako kombinacje funkcji bazy przypominały „prawdziwe” orbitale molekularne tak bardzo, jak to tylko możliwe. Z drugiej strony powinien być jak najmniejszy, tak aby obliczenia metodą Hartree-Focka miały możliwy do udźwignięcia koszt obliczeniowy. Problem jednoczesnego spełniania tych dwóch wymagań dotyczy również innych metod niż metoda Hartree-Focka, w tym również tych przedstawionych w rozdziale 3, jako że orbitale molekularne są wspólnym elementem wielu metod kwantowochemicznych.

<sup>3</sup> Poważną wadą metody ROHF jest brak możliwości oddania zjawiska polaryzacji spinowej – obecności w układzie regionów z nadmiarem elektronów ze spinem  $\alpha$  przy jednoczesnym istnieniu regionów z nadmiarem elektronów ze spinem  $\beta$  [przypr. tłum.].

W założeniu, jako bazy funkcyjne można próbować zastosować wiele różnych typów funkcji. Jednakże już dość dawno zaobserwowano, że wybór funkcji podobnych do *orbitali atomowych* i scentrowanych na jądrach atomów tworzących układ jest wyborem *szczególnie efektywnym*: uzyskuje się stosunkowo dokładne wyniki dla stosunkowo niewielkich baz funkcyjnych. Do niektórych obliczeń używa się innych zestawów funkcji, ale tu skupimy się na bazach orbitali centrowanych na atomach.

Dla atomu wodoru i jonów wodoropodobnych (układów jednoelektronowych: H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, itp.) równanie Schrödingera może być rozwiązane analitycznie, tak że znamy dokładne orbitale atomowe. Są one określone następującym wyrażeniem:

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) P(r) e^{-\zeta r} \quad (2.15)$$

gdzie:  $n$ ,  $l$  i  $m$  – odpowiednio główna, orbitalna i magnetyczna liczba kwantowa;  $r$ ,  $\theta$  i  $\varphi$  – współrzędne sferyczne położenia punktu względem jądra;  $N$  – stała normalizacyjna;  $Y_{lm}$  – harmonika sferyczna;  $P(r)$  – wielomian;  $\zeta$  – liczba określająca, jak szybko funkcja zanika wraz z odległością od jądra – zwyczajowo nazywana po prostu *wykładnikiem*.

Dla najprostszych orbitali wyrażenia na harmoniki sferyczne, które są funkcjami współrzędnych kartezjańskich  $x$ ,  $y$  i  $z$  (wyznaczanych względem jądra), są proste: dla  $l = 0$ ,  $Y = 1$  (funkcja typu  $s$ ); dla  $l = 1$ ,  $Y = x$ ,  $y$  lub  $z$  (funkcje  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ), dla  $l = 2$ ,  $Y = xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $x^2 - y^2$  lub  $2z^2 - x^2 - y^2$  (funkcje  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ). Wielomianowa funkcja radialna również jest nieskomplikowana, przyjmuje postać  $P(r) = 1$  (funkcje  $1s$  i  $2p$ ),  $P(r) = 1 - kr$  (funkcje  $2s$  i  $3p$ ;  $k$  jest stałą) i tak dalej.

Funkcji bazy w postaci zadanej równaniem (2.15), które czasem nazywa się funkcjami *slaterowskimi*, zazwyczaj nie stosuje się w obliczeniach kwantowochemicznych ze względu na to, że obliczanie całek (2.12) i (2.13), wymagane do skonstruowania operatora Focka, okazuje się bardzo złożone obliczeniowo. Zamiast nich stosuje się funkcje *gaussowskie* określone równaniem (2.16). Wynikające z nich całki mają zamkniętą, quasi-analityczną postać i mogą być obliczane bardzo efektywnie.

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) P(r) e^{-\zeta r} \quad (2.16)$$

Zmiana postaci funkcji określonej równaniem (2.15) na postać określoną równaniem (2.16) wydaje się niewielka, ale kwadrat obecny w wykładniku powoduje, że kształt funkcji gaussowskich znacząco odbiega od funkcji slaterowskich. Efekt ten pokazano na rysunku 2.6 dla prostej funkcji  $1s$ . Wykreślono regularną funkcję Slatera oraz funkcję Gaussa, której wykładnik  $\zeta$  i stała normalizacyjna zostały dobrane tak, aby nakrywanie z funkcją slaterowską było maksymalne. Mimo tych modyfikacji można zauważyć, że funkcja Gaussa zachowuje się niepoprawnie zarówno dla  $r = 0$  (jest gładka w odróżnieniu od funkcji slaterowskiej, która wykazuje ostry wierzchołek), jak i na dużych odległościach od jądra (zanika zbyt szybko do zera).

W związku z tym funkcji gaussowskich zazwyczaj nie stosuje się w przedstawionej powyżej prostej postaci, przynajmniej dla atomowych orbitali rdzenia, które przyjmują znaczne wartości na jądrze lub blisko niego. Zamiast tego, każdą funkcję bazy konstruuje się jako kombinację kilku elementarnych (*prymitywnych*) funkcji gaussowskich  $G_i$  z różnymi eksponentami  $\zeta_i$ , tak jak w równaniu (2.17). Otrzymana kombinacja jest nazywana *skontraktowaną gaussowską funkcją bazy*.

$$\phi = \sum_i^{n_{\text{kontr}}} d_i G_i(\zeta_i) \quad (2.17)$$

gdzie:  $n_{\text{kontr}}$  – liczba prymitywnych funkcji gaussowskich składających się na funkcję skontraktowaną (zwaną czasem po prostu kontrakcją);  $d_i$  – współczynniki wające udział poszczególnych funkcji prymitywnych w kontrakcji.

Współczynniki i wykładniki można dobrać na podstawie obliczeń dla prostych układów, jak np. atomy, wykonanych z użyciem dużej bazy złożonej wyłącznie z funkcji