

Ćwiczenie 2. Bazy AO w chemii kwantowej. Orbitale Slatera a orbitale Gaussa. Całki atomowe w bazie orbitali Gaussa.

Wstęp

Problemem, przed którym stoi chemia kwantowa, jest brak analitycznych rozwiązań Równania Schrödingera (RS) w przypadku N oddziałujących ciał. W praktyce wielociałowe RS rozwiązujemy w przybliżeniu jednoelektronowym, a rozwiązania tj. orbitale molekularne (MOs), przedstawiamy w postaci rozwinięcia w bazie orbitali atomowych (AOs). W tym ćwiczeniu przedstawimy dwa typy orbitali atomowych, których używamy w chemii kwantowej.

Orbitale atomowe (AO)

Rozwiązanie analityczne dla zagadnienia jonu wodoropodobnego ma postać:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \chi_{nlm}^H(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) e^{-\frac{Zr}{n}}. \quad (1)$$

Ta funkcja falowa nazywa się orbitalem atomowym atomu wodoru lub ogólniej jonu wodoropodobnego o liczbie atomowej Z . W dalszych rozważaniach, orbitale atomowe będziemy oznaczać grecką literą χ .

Funkcja (1) jest wyrażona we współrzędnych sferycznych. Ponieważ opis układów wielocentrowych we współrzędnych sferycznych jest skomplikowany, wygodniej wyrazić funkcję (1) we współrzędnych kartezjańskich (dla przypadku $n = l + 1$):

$$\chi_{lm}^S(\zeta, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A) = N_{lm} \sum_{\substack{i,j,k \geq 0 \\ i+j+k=l}} C_{ijk}^{lm} (x - X_A)^i (y - Y_A)^j (z - Z_A)^k e^{-\zeta \sqrt{(x-X_A)^2 + (y-Y_A)^2 + (z-Z_A)^2}}, \quad (2)$$

gdzie:

- ζ – parametr określający rozciągłość przestrzenną orbitalu. Małe ζ opisuje rozciągle przestrzennie orbitale (*diffuse*), zaś jego duża wartość przypada orbitalom skupionym (*tight*). W przypadku jonu wodoropodobnego ζ odpowiada wartości Z/n (por. (1)), jednak w ogólności nie musi.
- $\mathbf{r} = (x, y, z)$ – kartezjańskie współrzędne elektronu.
- $\mathbf{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$ – kartezjańskie współrzędne jądra atomowego A, na którym orbital jest scentrowany.
- N_{lm} – czynnik normalizacyjny.
- C_{ijk}^{lm} – zbiór współczynników determinujących przestrzenną symetrię orbitalu dla danych l i m np. dla χ_{00}^S jedyny współczynnik to $C_{000}^{00} = 1$; dla trzech orbitali p nieznikające współczynniki to: $C_{001}^{10} = 1$, $C_{010}^{1-1} = 1$ oraz $C_{100}^{11} = 1$.

Suma zawarta w (2) jest potrójną sumą z warunkiem $i + j + k = l$.

Dzięki temu do orbitalu o zadanym nl wejdą tylko te wyrazy $x^i y^j z^k$, które odtworzą odpowiednią funkcję radialną (czyli odpowiednią potęgę r^l we współrzędnych sferycznych). Funkcję (2) nazywa się często prymitywnym orbitalem Slaterowskim albo STO (*Slater Type Orbital*).

Do opisu układów N -elektronowych w chemii kwantowej stosuje się przybliżenie *jednoelektronowe*. Zakładamy w nim, że stan każdego elektronu w atomie/cząsteczce określa jednoelektronowa funkcja falowa zwana spinorbitem $\phi(i)$. Spinorbital jest iloczynem funkcji przestrzennej danego elektronu (orbitalu molekularnego) z odpowiadającą mu funkcją spinową: z N orbitali tworzymy $2N$ spinorbitali $\phi_{2k-1}(i) = \varphi_k(i)\alpha(i)$, $\phi_{2k}(i) = \varphi_k(i)\beta(i)$.

Wieloelektronową funkcję falową można wyrazić za pomocą zantysymetryzowanego iloczynu jednoelektronowych funkcji falowych, zwanego wyznacznikiem Slatera:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \phi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Funkcja falowa tej postaci spełnia postulat o antysymetrii funkcji falowej – uwzględniamy tym samym tzw. korelację Fermiego.

Orbitale molekularne wchodzące w skład spinorbitali następnie są rozwijane w kombinację liniową znanych orbitali atomowych. Przybliżenie to w chemii kwantowej nazywa się przybliżeniem LCAO-MO (*Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbitals*). Konstrukcję N -elektronowej funkcji falowej można przedstawić schematycznie jako:

$$\sum_k c_k \chi_k^{\text{AO}}(\mathbf{r}_i) = \varphi^{\text{MO}}(\mathbf{r}_i) \longrightarrow s(\sigma_i) \varphi(\mathbf{r}_i) = \phi^{\text{SO}}(\mathbf{x}_i) \longrightarrow \mathcal{A}(\phi(\mathbf{x}_1) \cdots \phi(\mathbf{x}_i) \cdots \phi(\mathbf{x}_N)) = \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N),$$

gdzie $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ oznacza zbiór przestrzennych i spinowych współrzędnych i -tego elektronu.

Funkcji N -elektronowej Ψ będziemy szukać poprzez znalezienie takiego zbioru współczynników $\{c_k\}_{k=1, \dots, n_{\text{bas}}}$, aby w ramach danego zbioru AO (bazy) złożonej z n_{bas} funkcji atomowych, energia całego układu była jak najniższa. Tym zagadnieniem zajmujemy się podczas omawiania metody Hartree-Focka. Pierwszym krokiem niezbędnym do zastosowania tej metody jest obliczenie wszystkich całek 1- i 2-elektronowych. Posłużą one do konstrukcji elementów macierzowych hamiltonianu.

Całki

W początkowych latach rozwoju chemii kwantowej jako AO używano prymitywnych funkcji w postaci (2). Bardzo szybko okazało się, że liczenie całek atomowych w tych bazach jest niezmiernie trudne, szczególnie, gdy orbitale są zlokalizowane na kilku różnych centrach. Dla dużej klasy całek z funkcjami Slatera nie istnieją zamknięte analityczne wzory – muszą być one liczone numerycznie, na przykład poprzez sumowanie wolno zbiegających szeregów. Obliczenia takie są czasochłonne i wrażliwe na niestabilności numeryczne.

W latach pięćdziesiątych Samuel Boys zauważył, że do konstrukcji AO zamiast STO można z powodzeniem użyć funkcji Gaussa. Orbital Gaussowski (GTO) ma postać:

$$\chi_{lm}^G(\zeta, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A) = N_{lm} \sum_{\substack{i,j,k \geq 0 \\ i+j+k=l}} C_{ijk}^{lm} (x - X_A)^i (y - Y_A)^j (z - Z_A)^k e^{-\zeta[(x-X_A)^2 + (y-Y_A)^2 + (z-Z_A)^2]}, \quad (4)$$

gdzie przyjęto analogiczne oznaczenia jak we wzorze (2). Jedyna różnica między STO a GTO polega na zastąpieniu w wykładniku odległości elektron-jądro $r = \sqrt{(x - X_A)^2 + (y - Y_A)^2 + (z - Z_A)^2}$ w pierwszej potędze przez r w potędze drugiej. Konsekwencją tej różnicy jest mniejsza dokładność fizycznego opisu układu. Orbitale gaussowskie zachowują się niepoprawnie zarówno dla bardzo małych jak i bardzo dużych wartości r . W granicy $r \rightarrow 0$ (czyli $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_A$) funkcje χ_{lm}^G są analityczne, a ich gradient znika, podczas gdy χ_{lm}^S wykazują “cusp” (ostrze) — nieciągłość pierwszych pochodnych cząstkowych po składowych \mathbf{r} . Istnienie ostrza jest konieczne, aby człon energii kinetycznej mógł skasować osobliwości typu $1/r$ wprowadzane do hamiltonianu przez człony oddziaływania kulombowskiego elektron-jądro. Z kolei w granicy $r \rightarrow \infty$, funkcje χ_{lm}^G maleją znacznie szybciej do zera niż funkcje Slatera, co powoduje gorszy opis gęstości elektronowej na dużych odległościach międzycząsteczkowych.

Praktycznym rozwiązaniem tego problemu jest skonstruowanie bazy funkcyjnej, w której AO wyrażone są jako kombinacje liniowe GTO o odpowiednio dobranych wykładnikach, których zadaniem jest kompensacja strat w dokładności opisu blisko- i dalekozasięgowego zachowania funkcji falowej.

Najważniejszą zaletą GTO jest fakt, że całki atomowe w ich bazie są proste i szybkie do policzenia w porównaniu z STO. Zauważmy, że funkcja (4) faktoryzuje się na sumę iloczynów funkcji pojedynczej kartezyjskiej współrzędnej:

$$\chi_{lm}^G(\zeta, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A) = N_{lm} \sum_{\substack{i,j,k \geq 0 \\ i+j+k=l}} C_{ijk}^{lm} I_i(\zeta, x, X_A) I_j(\zeta, y, Y_A) I_k(\zeta, z, Z_A), \quad (5)$$

gdzie:

$$I_m(\zeta, q, Q_A) = (q - Q_A)^m e^{-\zeta(q - Q_A)^2} \quad (6)$$

Zachodzi również następujące twierdzenie:

Twierdzenie 1 *Iloczyn dwóch orbitali GTO postaci:*

$$\chi(\alpha, q, Q) = e^{-\alpha(q-Q)^2}, \quad \chi(\beta, p, P) = e^{-\beta(p-P)^2}$$

jest również orbitalem GTO:

$$\chi(\gamma, u, V) = \chi(\alpha, q, Q) \chi(\beta, p, P)$$

Powyższe twierdzenie znacznie upraszcza obliczanie całek wielocentrowych w bazie GTO – mnożenie dwóch funkcji Gaussa scentrowanych w różnych punktach przestrzeni \mathbf{Q} i \mathbf{P} odtwarza funkcję Gaussa przesuniętą w punkt \mathbf{V} na linii łączącej \mathbf{Q} i \mathbf{P} .

Zadanie 1

Znajdź analityczne wzory na wszystkie całki potrzebne do wykonania obliczeń dla pojedynczego atomu wieloelektronowego o liczbie atomowej Z . Ograniczyć się do przypadku, gdy MO wchodzące w skład wyznaczników Slatera rozwijane są tylko w bazie prymitywnych orbitali gaussowskich typu $1s$ scentrowanych na jądrze atomu umieszczonego w początku układu współrzędnych. Zastosujemy oznaczenie:

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \chi_{00}^G(\zeta_i, \mathbf{r}, \mathbf{0}),$$

gdzie funkcje $\chi_{lm}^G(\zeta, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A)$ są zdefiniowane jak w równaniu (4).

Do przeprowadzenia obliczeń metodą Hartree-Focka w przyszłym ćwiczeniu potrzebne są dwuindeksowe całki jednoelektronowe:

$$s_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}), \quad (7)$$

$$h_{ij} = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle = \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) (\hat{h} \chi_j(\mathbf{r})), \quad (8)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r}, \quad (9)$$

oraz czteroindeksowe całki dwuelektronowe:

$$g_{ijkl} = (\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \chi_i(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_k(\mathbf{r}_2) \chi_l(\mathbf{r}_2), \quad (10)$$

gdzie:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (11)$$

Wskazówki:

- Obliczenia wykonać w kartezjańskim układzie współrzędnych (laplasjan wywołuje się komendą `Laplacian[f[x, y, z], {x, y, z}, "Cartesian"]`).
- Całki s_{ij} i h_{ij} obliczyć bezpośrednio w Mathematicie.
- **Uwaga:** obliczenie całki g_{ijkl} , wymaga zastosowania podstawienia operatora ogólnej postaci $r_{\alpha\beta}^{-1}$ (odległość między cząstkami α i β) w równaniu (10) poprzez:

$$\frac{1}{r_{\alpha\beta}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-t^2 [(x_\alpha - x_\beta)^2 + (y_\alpha - y_\beta)^2 + (z_\alpha - z_\beta)^2]}$$

Podczas wykonywania 6-ciokrotnej całki g_{ijkl} proszę wstawić postać powyższej funkcji podcałkowej zamiast $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, wykonać 6 całek po współrzędnych elektronu, i na samym końcu wykonać całkę po t . Można to zrobić przy użyciu pojedynczej komendy `Integrate`, jednak wtedy należy pamiętać, aby całka po t znalazła się na początku polecenia, czyli jako pierwsza od lewej zmienna całkowania (komenda `Integrate` całkuje poczynając od ostatniego podanego argumentu).

- Przy wykonywaniu całek należy pamiętać o założeniu, że wykładniki oraz pomocnicza zmienna t są nieujemne.

Polecenia:

1. Podać postać unormowanej funkcji $\chi_i(r)$ po dokonaniu wszystkich podstawień (z N_{lm}, C_{ijk}^{lm} , etc).
2. Podać analityczne wzory na s_{ij}, h_{ij}, g_{ijkl} w zależności od Z i odpowiedniej liczby wykładników ζ_i .
3. Przeanalizować wzory (7) i (10) i/lub analityczne wartości uzyskane w punkcie 2. pod kątem symetrii permutacyjnej s_{ij}, h_{ij}, g_{ijkl} . Innymi słowy, proszę zbadać jak się ma $s_{ij}(h_{ij})$ do $s_{ji}(h_{ji})$ oraz na jakie sposoby możemy poprzerstawiać indeksy i, j, k, l w g_{ijkl} aby całka z poprzerstawianymi indeksami miała taką samą wartość, co wyjściowa?
4. Udowodnić Twierdzenie 1 (znaleźć współczynniki γ, u oraz U).

Zadanie 2

Znajdź najlepsze możliwe przybliżenie do funkcji falowej $1s$ atomu wodoru:

$$1s(r) = N_{1s}e^{-r}$$

przy pomocy jednego orbitalu GTO:

$$G(\alpha, r) = N_G(\alpha) e^{-\alpha r^2}.$$

Proszę to zrobić na dwa sposoby:

- przez optymalizację wykładnika α dla hamiltonianu atomu wodoru $\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}$ z użyciem metody wariacyjnej:

$$\min_{\alpha} \langle G(\alpha, r) | \hat{H} | G(\alpha, r) \rangle, \quad (12)$$

- poprzez dopasowanie kształtu orbitalu $G(\alpha, r)$ do kształtu funkcji $1s(r)$ z parametrem α jako parametrem fitu (metoda najmniejszych kwadratów).

Wskazówka: Zarówno $1s(r)$ jak $G(\alpha, r)$ są sferycznie symetryczne, obliczenia wygodnie wykonać we współrzędnych sferycznych. Działanie sferycznego laplasjanu na jakąś funkcję f w Mathematicie można wywołać komendą: `Laplacian[f[r, θ , ϕ], {r, θ , ϕ }, "Spherical"]`. Komenda do dopasowywania funkcji to `FindFit[dane, funkcja, parametr, zmienna]` (funkcję $1s$ najwygodniej jest stabelaryzować).

Polecenia:

1. Podać postać unormowanych funkcji $1s(r)$ i $G(r, \alpha)$.
2. Ile wynosi wartość oczekiwana hamiltonianu ze znormalizowaną funkcją $1s(r)$? Czy wynik zgadza się z wartością wynikającą z teorii atomu wodoru?
3. Jak zależy od α wartość oczekiwana hamiltonianu ze znormalizowaną funkcją $G(\alpha, r)$? Proszę podać jawny wzór.
4. Ile wynosi optymalna wartość parametru α_1 z warunku (12)? Jaka jest wartość oczekiwana hamiltonianu dla funkcji $G(r, \alpha_1)$?
5. Ile wynosi optymalna wartość parametru α_2 z fitu $g(r, \alpha)$ do funkcji $1s(r)$? Jaka jest wartość oczekiwana hamiltonianu dla funkcji G z parametrem α_2 ?
6. Proszę przedyskutować różnice między wartościami z punktów 4. i 5 oraz skąd mogą się one brać.
7. Na jednym wykresie narysować przebieg funkcji $1s(r)$, $G(r, \alpha_1)$ oraz $G(r, \alpha_2)$. Proszę przedyskutować rysunek.