

Ćwiczenie 3. Metoda RHF dla molekuly wody.

Wstęp

Celem ćwiczenia jest obliczenie energii molekuly wody. Dokonamy obliczeń metodą RHF dla układu znajdującego się w minimum energetycznym stanu podstawowego. Użyjemy bazy atomowej o nazwie cc-pVDZ [1]. Baza ta składa się łącznie z 3 prymitywnych funkcji GTO na atomach wodoru: 2 orbitali s , 1 orbitalu p , oraz 6 prymitywnych GTO na atomie tlenu: 3 orbitali s , 2 orbitali p i 1 orbitalu d . Z tej bazy funkcyjnej zostało skonstruowanych łącznie 24 orbitali atomowych (AO), z których będzie się składać nasza baza orbitali molekularnych.

Metoda RHF

Metoda Hartree-Focka jest podstawową metodą przybliżoną używaną w chemii kwantowej do obliczania nierelatywistycznych energii i funkcji falowych układów wieloelektronowych w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera. Stanowi ona również podstawę dla dokładniejszych metod kwantowochemicznych. Hamiltonian elektronowy w ramach tej teorii ma postać:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^n \hat{h}(\mu) + \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=\mu+1}^n \hat{g}(\mu, \nu), \quad (1)$$

gdzie n oznacza liczbę elektronów w układzie (w przypadku wody $n = 10$), $\hat{h}(\mu)$ jest (jednoelektronowym) operatorem opisującym elektronową energię kinetyczną i energię potencjalną oddziaływania μ -tego elektronu z jądrami atomowymi, zaś $\hat{g}(\mu, \nu)$ opisuje wzajemne odpychanie między elektronami μ i ν . Warto zauważyć, że operatory $\hat{h}(\mu)$, $\hat{g}(\mu, \nu)$ mają analogiczną postać dla wszystkich elektronów, więc wystarczy znać jedynie $\hat{h}(1)$ i $\hat{g}(1, 2)$:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1H1}} - \frac{1}{r_{1H2}} - \frac{8}{r_{1O}}, \quad (2)$$

$$\hat{g}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}}, \quad (3)$$

gdzie $r_{1A} = |\mathbf{r}_{1A}|$ i $r_{1B} = |\mathbf{r}_{1B}|$ to odległości elektron-jądro, zaś $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ jest odległością między elektronami. Definicje te zostały podane w jednostkach atomowych.

Całkowitej, 10-elektronowej funkcji falowej odpowiada wyznacznik Slatera zbudowany z dziesięciu spinorbitali. Zauważmy, że molekula wody w stanie podstawowym jest układem zamkniętopowłokowym, czyli nie posiada niesparowanych elektronów. W związku z tym, można przyjąć, że jedna para spinorbitali tworzona jest z iloczynu jednego orbitalu i czystej funkcji spinowej α lub β . Ten szczególny przypadek metody Hartree-Focka nazywamy ograniczoną metodą Hartree-Focka (RHF – *Restricted Hartree-Fock*). Metoda RHF pozwala nam tym samym zredukować problem znalezienia dziesięciu spinorbitali do problemu znalezienia pięciu orbitali (funkcji przestrzennych) opisujących nasz układ. Innymi słowy, każdy orbital przestrzenny jest podwójnie obsadzony przez elektrony.

Kolejnym przybliżeniem, z którego skorzystamy jest metoda LCAO MO: nieznanne funkcje przestrzenne φ przedstawiamy jako kombinację liniową zbioru M funkcji, nazywanego bazą atomową:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Funkcje χ_{μ} są funkcjami bazy (orbitalami atomowymi), w naszym przypadku orbitalami GTO, $c_{\mu i}$ oznaczają elementy macierzowe nieznannej macierzy współczynników rozwinięcia i -tego orbitalu w M funkcji bazy (zwaną macierzą współczynników MO)¹. Metoda HF wykorzystująca rozwinięcie LCAO MO nazywana jest metodą Hartree-Focka-Roothana (HFR).

¹Uwaga – literami greckimi oznaczamy funkcje bazy atomowej, zaś łacińskimi funkcje opisujące molekulę jako całość.

Rozwiązywanie równań metody Hartree-Focka-Roothana

W wyniku dokonanych przybliżeń problem rozwiązania równania Schrödingera dla molekuly wody sprowadziliśmy do znalezienia współczynników rozwinięcia $c_{\mu i}$ orbitali molekularnych w znanej bazie. Zagadnienie to sprowadza się do rozwiązania następującego równania macierzowego:

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC}, \quad (5)$$

gdzie \mathbf{F} , \mathbf{S} , \mathbf{C} , ϵ oznaczają kolejno: macierz Focka, macierz całek nakrywania, macierz współczynników MO oraz diagonalną macierz energii orbitali MO. Korzystając z rozwiązań równania (5) tj. macierzy \mathbf{C} energię układu obliczamy ze wzoru:

$$E^{\text{RHF}}[\mathbf{D}] = \frac{1}{2} \text{Tr}(\mathbf{D} \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{F})) + V_{nn}, \quad (6)$$

gdzie \mathbf{D} oznacza macierz gęstości układu, \mathbf{H} macierz hamiltonianu jednoelektronowego, Tr oznacza ślad macierzy (sumę elementów diagonalnych), zaś V_{nn} jest energią odpychania jąder.

Aby przedstawić metodę rozwiązania uogólnionego problemu własnego (5), przypomnijmy definicje wielkości występujących w równaniach (5)-(6). **Konwencja:** zapis $\mathbf{A} = [A_{pq}]$ oznacza macierz $M \times M$ o nazwie \mathbf{A} . Przez M rozumiemy wymiar bazy (tj. liczbę funkcji bazy atomowej), chyba, że zaznaczono inaczej.

- Macierz gęstości \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{O} \cdot \mathbf{C}^T, \quad (7)$$

gdzie \mathbf{C} jest zdefiniowaną w równaniu (4) macierzą szukanych współczynników MO. Macierz \mathbf{O} jest tak zwaną macierzą obsadzeń. Zawiera informację o liczbie obsadzeń orbitali przestrzennych w układzie i ma postać macierzy diagonalnej, w której pierwszych pięć elementów na diagonalu ma wartość 2 (dla stanu podstawowego zakładamy, że obsadzone są orbitale o najniższej energii).

- Macierz Focka \mathbf{F} :

$$\mathbf{F}(\mathbf{D}) = \mathbf{H} + \mathbf{J}(\mathbf{D}) - \frac{1}{2} \mathbf{K}(\mathbf{D}), \quad (8)$$

gdzie hamiltonian jednoelektronowy \mathbf{H} ma postać:

$$\mathbf{H} = [h_{\mu\nu}] = \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle, \quad (9)$$

oraz występują macierze całek Coulombowskich $\mathbf{J}(\mathbf{D})$ i wymiennych $\mathbf{K}(\mathbf{D})$:

$$\mathbf{J}(\mathbf{D}) = [J_{\mu\nu}] = \sum_{\kappa=1}^M \sum_{\lambda=1}^M (\mu\nu|\kappa\lambda) D_{\kappa\lambda}, \quad (10)$$

$$\mathbf{K}(\mathbf{D}) = [K_{\mu\nu}] = \sum_{\kappa=1}^M \sum_{\lambda=1}^M (\mu\lambda|\kappa\nu) D_{\kappa\lambda}. \quad (11)$$

Indeksy μ, ν mają zakres od 1 do M . Występujące w \mathbf{J} i \mathbf{K} całki dwuelektronowe mają postać:

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) = \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda \rangle = g_{\mu\nu\kappa\lambda} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_\kappa(\mathbf{r}_2) \chi_\lambda(\mathbf{r}_2). \quad (12)$$

- Macierz całek nakrywania \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = [s_{\mu\nu}]_{\mu, \nu=1, \dots, M} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle, \quad (13)$$

Analizując postać macierzy Focka (8) dostrzegamy, że rozwiązanie uogólnionego problemu własnego (5) wymaga znajomości jego rozwiązań. Dokładniej: macierz \mathbf{F} zależy od macierzy \mathbf{D} , która jest rozwiązaniem problemu własnego dla \mathbf{F} . Problem ten rozwiązujemy iteracyjnie. Zakładamy jakąś startową macierz gęstości, następnie z niej konstruujemy macierz Focka, rozwiązujemy równanie (5), z którego otrzymujemy nieco lepsze przybliżenie na współczynniki $c_{\mu i}$. Z macierzy tych współczynników \mathbf{C} konstruujemy nowe przybliżenie na macierz gęstości, wyznaczamy dla niej energię RHF i zaczynamy procedurę od nowa. Procedurę prowadzimy do momentu ustabilizowania - w kolejnych iteracjach macierz gęstości i energia będą się zmieniać coraz wolniej.

Jako kryterium osiągnięcia zbieżności możemy wykorzystać różnicę energii RHF między kolejnymi iteracjami: jeśli różnica jest mniejsza, niż satysfakcjonująca nas wartość (tak zwany *threshold*, zazwyczaj $< 10^{-10}$ hartree), przerywamy procedurę iteracyjną (mówimy, że nastąpiło *samouzgodnienie*). Za ostateczną energię RHF traktujemy wtedy energię uzyskaną w ostatnim kroku iteracji.

Jako punkt startowy często wykorzystywana jest zerowa macierz gęstości. Oznacza to, że w pierwszym kroku procedury iteracyjnej rozwiązujemy *de facto* problem dla nieoddziałującego układu (*bare nuclei hamiltonian*).

Programowanie równań metody HFR

1. Pracę rozpocznij od ściągnięcia pliku `cw03_rhf.nb` zamieszczonego pod adresem: `http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/hapka/cw03_rhf.nb`. Powinien on zawierać funkcję `ProblemWlasny[matA,matB]` pozwalającą znaleźć wektory własne (`wekt`) i wartości własne (`wart`) macierzy `matA` względem macierzy `matB`, tj. rozwiązać zagadnienie własne postaci `matA.wekt = wart.matB.wekt`.
2. Korzystając z polecenia `Import` w Mathematicie, zapisz macierze całek jedno- i dwuelektronowych. Odpowiedni plik znajduje się pod adresem `http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/hapka/CALKI.h5`. Macierze całek, które należy wczytać to: całki nakrywania **S** (oznaczone `OVERLAP`), całki z operatorem energii kinetycznej (`KINETIC`) i energii potencjalnej (`ELECPOT`), całki dwuelektronowe (`ERI`), np.
`smat = Import["http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/hapka/CALKI.h5", {"Datasets", "OVERLAP"}]`
3. Dodając macierze całek energii kinetycznej i potencjalnej otrzymaj macierz hamiltonianu jednoelektronowego **H** (9).
4. Oblicz energię odpychania jąder i zapisz pod etykietą `Vnn`. Potrzebne odległości: $r_{OH} = 1.776$ bohr, $r_{HH} = 2.842$ bohr.
5. Zadeklaruj potrzebne stałe: wymiar bazy atomowej (np. `noa = 24`), maksymalną liczbę iteracji (np. `maxit = 40`), próg (`threshold`) dla końca procedury iteracyjnej (między 10^{-6} a 10^{-9}).
6. Zadeklaruj macierz obsadzeń **O**, korzystając z komendy `DiagonalMatrix[{2, 2, 2, 2, 2}, 0, noa]`.
7. Zadeklaruj etykietę oznaczającą energię RHF i nadaj jej wartość zero (np. `enRHF = 0.0`).
8. Zadeklaruj tablicę, do której będziesz wczytywać wektory własne macierzy Focka w danej iteracji (macierze współczynników orbitalnych MO) i nadaj wszystkim jej elementom wartość 0.0, np. `wekt = ConstantArray[0., {nao, nao}]`.

Procedura iteracyjna:

1. Procedurę rozpocznij od pętli `For` przebiegającej od 0 do maksymalnej liczby iteracji (pierwsza iteracja jest iteracją startową, w której `enRHF = 0` i macierz gęstości jest zerowa), `For[iter = 0, iter ≤ maxit, iter++, ...]`.
2. Zbuduj macierz gęstości **D** (7), korzystając z komendy `wekt.(occ.Transpose[wekt])`.
3. Zadeklaruj macierze **J** oraz **K** i nadaj wszystkim ich elementom wartość 0.0, np. korzystając z komendy `ConstantArray`.
4. Utwórz macierze **J** (10) oraz **K** (11). Aby to zrobić, skonstruuj cztery zagnieżdżone pętle `For`, każda biegnąca po jednym z czterech indeksów macierzy całek dwuelektronowych i, j, k, l , np. `For[i = 1, i ≤ nao, i++, ...]`. Wewnątrz najbardziej zagnieżdżonej pętli obliczaj elementy macierzowe $[J_{\mu\nu}]$ i $[K_{\mu\nu}]$, wykonując odpowiednie sumowania wg. (10) i (11).
5. Po zakończeniu poczwórnej pętli skonstruuj macierz Focka **F**, korzystając ze wzoru (8).
6. Zapisz energię z poprzedniej iteracji Hartree-Focka `enRHF` do zmiennej `enPrev`.
7. Oblicz energię RHF, korzystając ze wzoru (6).
8. Wyświetl numer iteracji oraz uzyskaną energię, `Print[iter, " ", SetPrecision[enRHF, 12]]`;
9. Użyj instrukcji `If`, żeby sprawdzić, czy wielkość `Abs[enRHF-enPrev]` jest mniejsza od zadanego progu zbieżności:
 - jeżeli nie jest, rozwiąż problem własny dla macierzy **F** i **S** używając komendy `{enOrb,wekt} = ProblemWlasny[fmat, smat]`. Energie orbitalne zostaną zapisane do tablicy `enOrb`, natomiast wektory własne do macierzy `wekt`. Ponieważ nie uzyskano zbieżności, procedura iteracyjna będzie kontynuowana.
 - jeżeli jest, to wyświetl ostateczną energię RHF wraz z energiami orbitalnymi i przerwij pętlę (`Print` oraz `Break[]`).

Proszę zwrócić uwagę, że jeżeli nie osiągnięto zbieżności, to pomiędzy iteracjami uzyskujemy uaktualnioną (dokładniejszą) macierz gęstości, której używamy do konstrukcji macierzy **J** (10) oraz **K** w punkcie 4.

Literatura

- [1] T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).