

Całki atomowe w bazie orbitali Gaussa

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). Do konstrukcji AO w praktyce używa się najczęściej funkcji Gaussa. Orbital gaussowski (GTO) ma postać:

$$\chi_{ijk}^G(\zeta, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A) = N_{ijk} (x - X_A)^i (y - Y_A)^j (z - Z_A)^k e^{-\zeta[(x-X_A)^2 + (y-Y_A)^2 + (z-Z_A)^2]}, \quad (1)$$

gdzie:

- ζ – parametr określający rozciągłość przestrzenną orbitalu; małe ζ opisuje rozciągnięte przestrzennie orbitale (*diffuse*), zaś jego duża wartość przypada orbitalom skupionym (*tight*),
- $\mathbf{r} = (x, y, z)$ – kartezjańskie współrzędne elektronu,
- $\mathbf{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$ – kartezjańskie współrzędne jądra atomowego A, na którym orbital jest scentrowany,
- N_{ijk} – czynnik normalizacyjny.

Orbital o żądanej symetrii sferycznej jest przedstawiany jako kombinacja orbitali (1) z potęgami (i, j, k) ograniczonymi warunkiem $i + j + k = l$ (dla orbitali s, p, d, f, \dots mamy kolejno $l = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Najważniejszą zaletą GTO jest fakt, że całki atomowe w ich bazie są bardzo proste do policzenia. Zauważmy, że funkcja (1) faktoryzuje się na iloczyn funkcji pojedynczej kartezjańskiej współrzędnej:

$$\chi_{ijk}^G(\zeta, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A) = N_{ijk} I_i(\zeta, x, X_A) I_j(\zeta, y, Y_A) I_k(\zeta, z, Z_A), \quad (2)$$

gdzie:

$$I_m(\zeta, q, Q_A) = (q - Q_A)^m e^{-\zeta(q - Q_A)^2}. \quad (3)$$

Zadanie 1. Udowodnić twierdzenie (czyli wyrazić K, γ, U poprzez α, β, P, Q):

Iloczyn dwóch funkcji Gaussa jest również funkcją Gaussa:

$$e^{-\alpha(x-P)^2} e^{-\beta(x-Q)^2} = K e^{-\gamma(x-U)^2}.$$

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

Zadanie 2. Znajdź analityczne wzory na wszystkie całki potrzebne do wykonania obliczeń dla pojedynczego atomu wieloelektronowego o liczbie atomowej Z . Ograniczyć się do przypadku, gdy MO rozwijane są tylko w bazie prymitywnych orbitali gaussowskich typu 1s scentrowanych na jądrze atomu umieszczonego w początku układu współrzędnych. Zastosujemy oznaczenie:

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \chi_{000}^G(\zeta_i, \mathbf{r}, \mathbf{0}),$$

gdzie funkcje $\chi_{ijk}^G(\zeta, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A)$ są zdefiniowane jak w równaniu (1).

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

$$s_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$h_{ij} = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle = \int d\mathbf{r} \chi_i(\mathbf{r}) (\hat{h} \chi_j(\mathbf{r})), \quad (5)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r}, \quad (6)$$

oraz czteroindeksowe całki dwuelektronowe:

$$g_{ijkl} = (\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \chi_i(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_k(\mathbf{r}_2) \chi_l(\mathbf{r}_2), \quad (7)$$

gdzie:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (8)$$

Polecenia:

- Podać postać unormowanej funkcji $\chi_i(r)$.
- Podać analityczne wzory na s_{ij} , h_{ij} , g_{ijkl} w zależności od Z i odpowiedniej liczby wykładników ζ_i .
- Przeanalizować wzory (4), (5) i (7) i/lub analityczne wzory uzyskane przez siebie 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 poprzestawiać indeksy i, j, k, l w g_{ijkl} aby całka z poprzestawianymi indeksami miała taką samą wartość, co wyjściowa?

Wskazówki:

- Obliczenia wykonać w kartezjańskim układzie współrzędnych (laplasjan można wywołać 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 (7) 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 dwóch elektronów, 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.