Chemia Kwantowa i Obliczeniowa

Ćwiczenie Q12

Bazy AO w chemii kwantowej; orbitale slaterowskie a orbitale gaussowskie Całki atomowe w bazie orbitali gaussowskich

Atom wodoru i jony wodoropodobne to jedyne układy będące w kregu zainteresowań chemii (czyli składające się z elektronów i jąder), dla których znane są dokładne rozwiązania równania Schrödingera. Funkcje własne dla tego problemu — orbitale — mają w sferycznym układzie współrzędnych postać iloczynu a) harmoniki sferycznej, b) wielomianu w potęgach odległości elektron-jądro r, oraz c) czynnika eksponencjalnego, w którym r występuje w pierwszej potędze

$$\chi^{\mathrm{H}}_{nlm}(r,\theta,\varphi) = Y^m_l(\theta,\varphi)R_{nl}(r)e^{-\frac{Zr}{n}}. \tag{1}$$

W kartezjańskim układzie współrzędnych funkcje tego typu (nazywane prymitywnymi orbitalami slaterowskimi lub funkcjami slaterowskimi) można wyrazić, dla szczególnego przypadku $n = l + 1$, w postaci

$$\chi^S_{lm}(\alpha,\mathbf{r},\mathbf{R}_A) = N_{lm} \sum_{\substack{i,j,k\geq 0\\ i+j+k=l}} C^{lm}_{ijk}(x-X_A)^i(y-Y_A)^j(z-Z_A)^k e^{-\alpha\sqrt{(x-X_A)^2+(y-Y_A)^2+(z-Z_A)^2}}, \tag{2}$$

gdzie

- α — parametr ustalający stopień skupienia danego orbitala (dla dużego α orbital jest bardziej skupiony, "tight", a dla małego α jest bardziej rozciągły, "diffuse") — dla atomu wodoropodobnego determinuje to ładunek jądra Z i wartość głównej liczby kwantowej n, porównaj równanie (1),
- $\mathbf{r} = (x, y, z)$ — współrzędne elektronu,
- $\mathbf{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$ — współrzędne arbitralnego centrum odniesienia, względem którego orbital jest definiowany (miejsce scentrowania orbitala) — zwykle położenie jednego z jąder w cząsteczce,
- N_{lm} — czynnik normalizacyjny,
- C^{lm}_{ijk} — zbiór współczynników determinujący przestrzenną symetrię orbitala dla danych l, m.

Do opisu funkcji falowej układów bardziej skomplikowanych niż atom wodoru stosujemy rutynowo w obliczeniach *przybliżenie jednoelektronowe*, w którym do konstrukcji funkcji wieloelektronowej używamy tak zwanych wyznaczników Slatera, czyli antysymetryzowanych iloczynów funkcji jednoelektronowych. Funkcje jednoelektronowe wchodzące w skład tych wyznaczników to spinorbitale, będące zazwyczaj prostym iloczynem funkcji spinowej (α lub β) i funkcji przestrzennej, czyli orbitala molekularnego (MO). W standardowo używanym *przybliżeniu LCAO-MO* orbitale molekularne są rozwijane w bazie orbitali atomowych (AO). W początkowych latach rozwoju chemii kwantowej próbowano używać jako AO prymitywnych orbitali slaterowskich, o postaci przedstawionej w równaniu (2). Szybko jednak okazało się, że obliczanie całek z takimi orbitalami, zwłaszcza gdy są one scentrowane na różnych punktach w przestrzeni, jest bardzo trudne, czasochłonne i potencjalnie numerycznie niestabilne. Często nie istnieją nawet na te całki zamknięte analityczne wzory, które zawierałyby tylko funkcje elementarne, a wiele z całek wyraża się przez nieskończone rozwinięcia w szereg.

Z powodu tych problemów, bardzo wcześnie zaczęto używać w obliczeniach jako AO prymitywnych orbitali gaussowskich (zwanych skrótowo funkcjami gaussowskimi) o postaci

$$\chi^G_{lm}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A) = N_{lm} \sum_{\substack{i,j,k\geq 0 \\ i+j+k=l}} C^{lm}_{ijk}(x-X_A)^i(y-Y_A)^j(z-Z_A)^k e^{-\alpha\left[(x-X_A)^2+(y-Y_A)^2+(z-Z_A)^2\right]}. \tag{3}$$

Drobna zmiana, jaką wydaje sie być, na pierwszy rzut oka, zastąpienie 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, ma bardzo daleko idące konsekwencje. Orbitale gaussowskie zachowują się niepoprawnie zarówno dla bardzo małych jak i bardzo dużych wartości r. W granicy $r \to 0$ (czyli $\mathbf{r} \to \mathbf{R}_A$) funkcje χ^G_{lm} są analityczne a ich gradient znika, podczas gdy χ^S_{lm} 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 drugiej strony, w granicy $r \to \infty$, funkcje χ^G_{lm} maleją zbyt szybko do zera. Całkowita funkcja falowa cząsteczki chemicznej musi także uwzględniać przypadek gdy cały układ molekularny możemy rozpatrywać efektywnie jako jeden elektron znajdujący się bardzo daleko od reszty układu, która jest skupiona w niewielkiej, ograniczonej przestrzeni. Przez podobieństwo takiej sytuacji do problemu atomu wodoru możemy założyć, że poprawna funkcja falowa będzie zanikać z odległością raczej slaterowsko ($\sim e^{-r}$) ale na pewno nie gaussowsko ($\sim e^{-r^2}$). Wpływ niepoprawnego krótko- i dalekozasięgowego zachowania się χ^G_{lm} na wyniki obliczeń może zostać złagodzony przez użycie dużej liczby prymitywnych orbitali gaussowskich o parametrach α z szerokiego zakresu wartości: funkcje "tight" będą modelowały ostrze, a funkcje "diffuse" — wolny zanik. W ten sposób każdy orbital slaterowski może zostać przybliżony kombinacją pewnej liczby (zależnej od żądanej dokładności obliczeń) orbitali gaussowskich.

Wszystkie te niedogodności są jednak rekompensowana faktem, że wprowadzenie orbitali gaussowskich znacząco ułatwia obliczanie koniecznych całek z ich udziałem. Wynika to z faktu, że funkcje postaci (3) faktoryzują się na sumę iloczynów funkcji jednowymiarowych w każdym kartezjańskim kierunku

$$\chi^G_{lm}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A) = N_{lm} \sum_{\substack{i,j,k\geq 0 \\ i+j+k=l}} C^{lm}_{ijk}\, I_i(\alpha, x, X_A) I_j(\alpha, y, Y_A) I_k(\alpha, z, Z_A), \tag{4}$$

gdzie

$$I_n(\alpha, t, A) = (t-A)^n e^{-\alpha(t-A)^2}, \tag{5}$$

oraz z zachodzenia tak zwanej "Gaussian product rule", która w swej najprostszej postaci mówi

Twierdzenie 1 *Iloczyn dwóch funkcji Gaussa*

$$\chi_a(t) = e^{-\alpha(t-A)^2}, \quad \chi_b(t) = e^{-\beta(t-B)^2}$$

też jest funkcją Gaussa

$$\chi_a(t)\chi_b(t) = K_{ab}\, e^{-\gamma(t-P)^2}.$$

Rutynowe obliczenia z wykorzystaniem prymitywnych orbitali gaussowskich są możliwe dzieki istnieniu szybkich i stabilnych numerycznie schematów generowania całek. Wychodzą one z całek pomocniczych obliczonych między funkcjami s [$l = 0$, $m = 0$ w równaniu (3)], a następnie generują całki dla wszystkich potrzebnych kombinacji l i m poprzez wzory rekurencyjne (schematy Obara-Saika i McMurchie-Davidson) lub korzystają z dokładnych kwadratur do obliczania całek (schemat kwadratur Rys).

Zadanie 1

Celem zadania jest znalezienie najlepszego przybliżenia do funkcji falowej stanu podstawowego atomu wodoru (czyli slaterowskiego orbitala $1s$)

$$s(r) = N_s\, e^{-r}, \tag{6}$$

które jest możliwe przy użyciu tylko jednego orbitala gaussowskiego

$$g(\alpha, r) = N_g(\alpha)\, e^{-\alpha r^2}. \tag{7}$$

Optymalizacji możemy dokonać korzystając z warunku energetycznego (zasady wariacyjnej), czyli minimalizując wartość oczekiwaną hamiltonianu atomu wodoru, $\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}$, ze znormalizowaną funkcją $g(\alpha, r)$

$$\min_{\alpha} \langle g(\alpha, r)|\hat{H}|g(\alpha, r)\rangle, \tag{8}$$

albo dopasowując kształt orbitala $g(\alpha, r)$ do znanego kształtu dokładnego orbitala slaterowskiego $s(r)$ stosując metodę najmniejszych kwadratów

$$\min_{\alpha} \langle s(r) - g(\alpha, r)|s(r) - g(\alpha, r)\rangle. \tag{9}$$

Wskazówka: Obliczenia wykonać w sferycznym układzie współrzędnych. Funkcje $s(r)$ i $g(\alpha, r)$ (i jakakolwiek ich kombinacja) nie zależą od kątów, więc możemy skorzystać z faktu, że całkowanie po całej przestrzeni dowolnej funkcji zależnej tylko od współrzędnej radialnej, $K(r)$, ma postać $4\pi \int_0^\infty K(r) r^2 \mathrm{d}r$, a część laplasjanu zależna od r ma postać $\Delta_r = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}$.

Zagadnienia do opisu:

1. Podać postać funkcji $s(r)$ i $g(\alpha, r)$ z poprawnymi czynnikami normalizacyjnymi.
2. Ile wynosi wartość oczekiwana hamiltonianu ze znormalizowaną funkcją $s(r)$? Czy wynik zgadza się z wartością wynikającą z teorii atomu wodoru?
3. Jak zależy od α wartość oczekiwana hamiltonianu ze znormalizowaną funkcją $g(\alpha, r)$?
4. Ile wynosi optymalna wartość parametru α_1 wynikająca z warunku (8)? Jaka jest wartość oczekiwana hamiltonianu dla funkcji $g(\alpha_1, r)$?
5. Obliczyć lub zgadnąć jakie są optymalne wartości parametrów α minimalizujących oddzielnie człony kinetyczny ($\hat{T} = -\frac{1}{2}\Delta$) oraz potencjalny ($\hat{V} = -\frac{1}{r}$) hamiltonianu. Wyjaśnić dlaczego znalezione wartości są właśnie takie.
6. Ile wynosi optymalna wartość parametru α_2 wynikająca z warunku (9)? Jaka jest wartość oczekiwana hamiltonianu dla funkcji $g(\alpha_2, r)$?
7. Porównać i skomentować wyniki z punktów 4 i 6.
8. Na jednym wykresie naszkicować przebieg funkcji $s(r)$, $g(\alpha_1, r)$ i $g(\alpha_2, r)$ — raz ze skalą liniową na osi pionowej, a raz ze skalą logarytmiczna na tej osi. Przedyskutować rysunki.

Zadanie 2

Celem zadania jest znalezienie analitycznych wzorów na wszystkie całki, które są potrzebne do przeprowadzenia obliczeń dla pojedynczego atomu wieloelektronowego o liczbie atomowej Z. Ograniczamy się do przypadku, gdy MO wchodzące w skład wyznaczników Slatera rozwijane są tylko w bazie prymitywnych orbitali gaussowskich o symetrii $1s$ scentrowanych na jądrze atomu, które umieszczone jest w początku układu współrzędnych. Zastosujmy oznaczenie

$$\varphi(\alpha, \mathbf{r}) = \chi_{00}^{G}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{0}) \tag{10}$$

gdzie ogólne funkcje $\chi_{lm}^{G}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{R}_A)$ są zdefiniowane przez równanie (3).

Do obliczeń w metodzie Hartree-Focka lub przy pomocy metod skorelowanych potrzebne są dwuindeksowe całki jednoelektronowe

$$s_{ij} \equiv \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \int \varphi(\alpha_i, \mathbf{r}) \varphi(\alpha_j, \mathbf{r}) \mathrm{d}\tau, \tag{11}$$

$$h_{ij} \equiv \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_j \rangle = \int \varphi(\alpha_i, \mathbf{r}) \left(\hat{h}(\mathbf{r}) \varphi(\alpha_j, \mathbf{r}) \right) \mathrm{d}\tau, \tag{12}$$

gdzie

$$\hat{h}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}, \tag{13}$$

oraz czteroindeksowe całki dwuelektronowe

$$g_{ijkl} = (\varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l) = \iint \varphi(\alpha_i, \mathbf{r}_1) \varphi(\alpha_j, \mathbf{r}_1)\, \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, \varphi(\alpha_k, \mathbf{r}_2) \varphi(\alpha_l, \mathbf{r}_2) \mathrm{d}\tau_1\, \mathrm{d}\tau_2, \tag{14}$$

gdzie

$$\hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{r_{12}}. \tag{15}$$

Wskazówka: Obliczenia wykonać w kartezjańskim układzie współrzędnych. Całkowanie po całej przestrzeni (oznaczone przez $\mathrm{d}\tau$) rozbija się na trzy całkowania w trzech niezależnych kierunkach w zakresie od $-\infty$ do ∞, a laplasjan ma postać $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. W części potencjalnej całki (12) i w całce (14) występuje operator o ogólnej postaci $\frac{1}{r_{PQ}}$ — odwrotność odległości między dwoma cząstkami. Należy go najpierw zastąpić funkcją podcałkową następującej zależności

$$\frac{1}{r_{PQ}} = |\mathbf{r}_P - \mathbf{r}_Q|^{-1} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-t^2\left((x_P - x_Q)^2 + (y_P - y_Q)^2 + (z_P - z_Q)^2\right)} \mathrm{d}t, \tag{16}$$

dokonać całkowań po współrzędnych kartezjańskich, a po zmiennej pomocniczej t przecałkować dopiero na końcu.

Zagadnienia do opisu:

1. Udowodnić Twierdzenie 1. W szczególności podać wzory na K_{ab}, γ i P.
2. Podać postać unormowanej funkcji $\varphi_i(\mathbf{r})$ z równania (10) po dokonaniu wszelkich podstawień.
3. Podać analityczne wzory na s_{ij}, h_{ij} i g_{ijkl} w zależności od Z i odpowiedniej liczby parametrów α.
4. Analizując postać równań (11), (12) i (14), lub znalezionych w punkcie 3 wzorów, określić symetrię permutacyjną s_{ij}, h_{ij} i g_{ijkl}. Jak s_{ij} (h_{ij}) ma się do s_{ji} (h_{ji})? Jak możemy zamienić miejscami indeksy i, j, k, l aby odpowiednia całka z przepermutowanymi indeksami miała tę samą wartość co g_{ijkl} (ewentualnie ze zmienionym znakiem)?

Przyspieszony kurs programu wxMaxima

`Enter` — wykonanie instrukcji
`Shift+Enter` — przejście do następnej lini w jednej komórce
`;` — zakończenie instrukcji/oddzielenie kolejnych instrukcji, wypisuje wynik
`$` — zakończenie instrukcji/oddzielenie kolejnych instrukcji, NIE wypisuje wyniku

operacje matematyczne: `+`, `-`, `*`, `/`, `^`, `**` (dwa ostatnie oznaczają potęgowanie)
przydatne stałe: `%e`, `%pi`, `inf`
przydatne funkcje: `sqrt(2*x)`, `abs(z)`
funkcje elementarne: `sin(x*%pi)`, `log(2**n)`, `exp(-r)`
przyjmowanie założeń: `assume(a<0)`, `notequal(t,u)`
przypisywanie wyrażenia do etykiety, operator `:`

`wyr:x^2+a`

definiowanie funkcji, operator `:=`

`f(x):=x^2+a`

całka oznaczona

`integrate(wyr,x,1,2)` — wynik $10/3$
`integrate(f(x),x,1,2)` — wynik $10/3$

różniczkowanie

`diff(wyr,x)` — wynik $2x$
`diff(f(x),x,2)` — wynik 2

obliczanie granic, funkcja `limit()`

`limit(%e**z,z,-inf)` — wynik 0

podstawianie wartości w wyrażeniu, ufunkcyjnienie wyrażenia i wiele innych: funkcja `at()`

`at(wyr,a=1)` — wynik $x^2 + 1$
`at(wyr,[x=b,a=1])` — wynik $b^2 + 1$
`g(y):=at(wyr,[x=y,a=2])` — wynik $g(y) = y^2 + 2$

numeryczne znajdowanie miejsca zerowego funkcji gdy wxMaxima nie potrafi rozwiazać równania analitycznie przy użyciu funkcji `solve()`

`wyr:log(x)-2; find_root(wyr,x,5,10)` — wynik 7.389056
`f(x):=log(x)-2; find_root(f(xyz),5,10)` — wynik 7.389056

przedstawianie wyniku w postaci ułamka dziesiętnego gdy jest on w postaci wyrażenia, funkcja `float()`

`float(%e^2)` — wynik 7.389056

rysowanie wykresów

`plot2d(sin(2*z),[z,-%pi,%pi])`
`plot2d([sin(2*z),cos(3*z)],[z,-%pi,%pi],[y,-1/2,1/2])` — ograniczenie zakresu na osi pionowej

BARDZO PRZYDATNE FUNKCJA DO UPRASZCZANIA WYRAŻEŃ, CZĘSTO STOSOWAĆ:

```
ratsimp(x)
radcan(x)
factor(x)
expand(x)
```