

Andrzej Okniński

ROWNANIA HARTREE-FOCKA I WŁASNOSCI MOLEKULARNE DRUGIEGO RZĘDU
WŁASNOSCI MAGNETYCZNE HF, FHF⁻, (HF)₂

Praca doktorska

wykonana pod kierownictwem

doc. dr hab. A.J. Sadleja

w Instytucie Chemii Organicznej

Polskiej Akademii Nauk

Warszawa

1974

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.88/74



80000000109426



B Drog 88/74

Pragnę spełnić miły obowiązek
dziękując wszystkim, którzy służyli
mi pomocą, a w szczególności
doc.dr hab. A.J. Sadlejowi.

WSTĘP

Istnienie wiązań wodorowych stwierdzono we wszystkich stanach skupienia materii. Występowanie wiązań wodorowych ma istotny wpływ na własności fizyczne związków, np. na temperaturę topnienia lub wrzenia. Czułe na obecność wiązań wodorowych są również własności magnetyczne drugiego rzędu takie jak podatność magnetyczna i stała ekranowania magnetycznego protonu.

Z drugiej strony podatność magnetyczna i stała ekranowania magnetycznego (tzw. część paramagnetyczna tej stałej) są często mierzone i badane eksperymentalnie.

Własności drugiego rzędu - pojawiające się w poprawce drugiego rzędu do energii układu (zaburzeniem jest statyczne pole magnetyczne), są na ogół obliczane w przybliżeniu Hartree-Focka (stan układu niezaburzonego opisywany jest funkcją Hartree-Focka). Ścisły rachunek zaburzeń, oparty o przybliżenie Hartree-Focka prowadzi do równań tzw. sprzężonej metody Hartree-Focka - CHF (Coupled Hartree-Fock). Rozwiązywanie tych równań stanowi poważny problem numeryczny. Ogranicza on wielkość układów (liczba elektronów układu), dla których obliczenia te są wykonywane. W związku z tym powstał cały szereg wariantów przybliżonych metody CHF, mających na celu przeprowadzenie obliczeń dla możliwie dużych układów, kosztem nieznacznego pogorszenia dokładności wyników.

Celem pracy było zbadanie schematów przybliżających metodę CHF, podanie nowej metody przybliżonej obliczania własności drugiego

rzędu oraz przeprowadzenie obliczeń dla HF, FHF⁻ oraz (HF)₂. Obliczenia miały ilustrować wpływ wiązania wodorowego na własności magnetyczne drugiego rzędu (podatność magnetyczna i stała ekranowania magnetycznego protonu) i być podstawą do porównania kilku schematów przybliżonych rachunku zaburzeń Hartree-Focka (Rozdział II oraz Załączniki 1,2,3 zawierają wyniki uzyskane z A.J. Sadlejem, częściowo już opublikowane).

Ponieważ metoda Hartree-Focka jest podstawą większości stosowanych schematów obliczeniowych w teorii własności drugiego rzędu, wydawało się celowe zbadanie własności samych równań tej metody. Wyniki tej analizy mają pewne implikacje dla oceny różnych schematów przybliżonych metody CHF. W trakcie upraszczania równań metody CHF mogą być użyteczne relacje pomiędzy całkami dwuelektronowymi, występującymi w tych równaniach, sugerujące zachowanie lub pominięcie pewnych z tych całek. Analizę równań Hartree-Focka i relacji pomiędzy całkami dwuelektronowymi zawiera odpowiednio Załącznik 1 i Załącznik 2.

Załącznik 3 wyjaśnia pewne efekty związane z tzw. niezmienniczością kalibracyjną stałej ekranowania protonu, zaobserwowane w przypadku jonu FHF⁻, oraz podaje warunki symetrii konieczne do ich wystąpienia.

W Rozdziale I zostały omówione podstawowe metody w rachunku zaburzeń w przybliżeniu jednoelektronowym. Rozdział II zawiera

opis proponowanego, przybliżonego schematu rachunku zaburzeń.

Uzyskane wyniki i porównanie różnych schematów przybliżonych metody CHF dla układów HF, FHF^- , $(\text{HF})_2$ przedstawiono w Rozdziale III.

Rozdział I

Metody rachunku zaburzeń w przybliżeniu jednoelektronowym

I.1. Rachunek zaburzeń w metodzie Hartree-Focka

W nierelatywistycznej mechanice kwantowej atomów i molekuł praktycznie jedynym ściśle rozwiązywalnym zagadnieniem fizycznym jest ruch pojedynczego elektronu w polu kulombowskim (atom wodoru, jon wodoropodobny). Dla układów wieloelektronowych nie dysponujemy metodą pozwalającą na ściśle wyznaczanie funkcji falowych i energii. Jednakże w licznych zastosowaniach można przyjąć za wystarczająco dokładne przybliżone rozwiązania otrzymywane metodą Hartree-Focka¹. Podstawą metod i obliczeń rozpatrywanych w tej pracy są funkcje falowe wynikające z zastosowania tej metody do stanu podstawowego układów zamkniętopowłokowych. W związku z tym celowe będzie podanie podstawowych definicji charakterystycznych dla metody Hartree-Focka i ujednoczenie stosowanych symboli.

Dla układów typu zamknięto powłokowego z $2N$ elektronami metoda ta polega na założeniu $2N$ -elektronowej funkcji falowej w postaci wyznacznika¹:

$$\Psi^0(1,2,\dots,2N) = 1/(2N!)^{1/2} \det |u_1^0(1)\dots u_N^0(2N)|, \quad (I.1)$$

guzie u_i^0 są funkcjami jednoelektronowymi (orbitalnymi) spełniającymi warunek minimum energii całkowitej:

$$\delta E = \delta \langle \Psi^0 | H^0 | \Psi^0 \rangle = 0, \text{ oraz } \langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle = 1, \quad (I.2)$$

H^0 jest hamiltonianem danego układu $2N$ -elektronowego. Fowyższy

warunek ekstremum prowadzi do układu równań dla orbitali u_i^0 :

$$F^0(1) u_i^0(1) = e_i^0 u_i^0(1) \quad , \quad (1.3)$$

gdzie F^0 jest jednoelektronowym hamiltonianem Hartree-Focka:

$$F^0(1) = - 1/2 \nabla_1^2 + v(1) + \sum_j^N \langle u_j^0(2) | G_{12} | u_j^0(2) \rangle_2 \quad , \quad (1.4)$$

$$v(1) = - \sum_j \sum_{\mathcal{L}} Z_{\mathcal{L}} / r_{j\mathcal{L}} \quad , \quad G_{12} = r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \quad , \quad (1.5)$$

P_{12} jest operatorem o własnościach: $P_{12}(f(1,2)) = f(2,1)$, symbol $\langle | \rangle_2$ oznacza całkowanie po współrzędnych elektronu 2 .

Orbitale u_i^0 spełniają warunki ortonormalności:

$$\langle u_i^0 | u_j^0 \rangle = \delta_{ij} \quad . \quad (1.6)$$

O rozwiązaniach równań (1.5) zakłada się najczęściej, że tworzą one układ zupełny. W rozpatrywanych dalej zagadnieniach rachunku zaburzeń jest to jedno z założeń podstawowych. Nie jest ono jednak najczęściej spełnione ze względu na rozwiązywanie równań Hartree-Focka w sposób przybliżony. Uproszczenia rachunkowe, dokonywane w trakcie rozwiązywania równań Hartree-Focka, prowadzą do niekontrolowanych zmian widma energii własnych, zwłaszcza w obszarze tak zwanych poziomów wirtualnych. Ponadto doświadczenie numeryczne pokazuje, że dla układów neutralnych widmo poziomów wirtualnych operatora Hartree-Focka leży prawie zawsze w obszarze widma ciągłego²¹. Próby uzasadnienia tego rodzaju postaci widma operatora Hartree-Focka podjęte zostały w tej pracy i przedstawione jako Załącznik 1. Z rezultatów uzyskanych w tym załączniku korzystamy dalej dyskutując własności różnych schematów rachunku zaburzeń Hartree-Focka.

powszechnie przyjmuje się, że jednoelektronowa macierz gęstości otrzymana w przybliżeniu Hartree-Focka jest dostatecznie dobrą aproksymacją odpowiedniej macierzy dokładnej. Na tej podstawie dowodzi się, że wartości średnie operatorów jednoelektronowych posiadają błąd korelacyjny rzędu nie mniejszego niż drugi. Podobne założenie przyjmuje się obliczając w ramach metody Hartree-Focka wielkości drugiego rzędu. Wówczas jako rozwiązanie dokładne rzędu zerowego traktowana jest funkcja Hartree-Focka dla układu niezaburzonego. Należy podkreślić, że błąd korelacyjny w przypadku schematów obliczeniowych dla wielkości drugiego rzędu może być rzędu niższego niż drugi. Na przykład metoda Dalgarna ⁷ posiada błąd korelacyjny rzędu pierwszego. Powyższe założenie o rzędzie błędów w rachunku zaburzeń Hartree-Focka wynika z analizy tzw. schematu skończonych zaburzeń ⁶⁵.

W przypadku dodatkowego zewnętrznego zaburzenia (pole magnetyczne, pole elektryczne), reprezentowanego przez sumę operatorów jednoelektronowych:

$$H^1(1,2,\dots,2N) = \sum_1^{2N} h^1(i) \quad , \quad (1.7)$$

można również szukać najlepszej wyznacznikowej funkcji falowej $\Psi^1 = \det|u_1(1)u_1(2)\dots u_N(2N)|$, przyjmując całkowity hamiltonian układu w obecności zewnętrznego pola jako:

$$H = H^0 + \lambda H^1 \quad , \quad (1.8)$$

gdzie λ jest formalnym parametrem określającym wielkość zaburzenia ².

W pełnej analogii z wzorami (1.1), (1.2), (1.3) dla problemu niezaburzonego otrzymujemy równania Hartree-Focka dla układu zaburzonego ³:

$$F(i)u_i(i) = e_i u_i(i) \quad , \quad (I.9)$$

a orbitale zaburzone spełniają warunki ortogonalności analogiczne do (I.6): $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$.

Rozwinięcie u_i, e_i oraz $F(i)$ w szereg względem potęg λ w otoczeniu $\lambda = 0$ ($u_i = u_i^0$, $e_i = u_i^0$, $F(i) = F^0(i)$) daje dla rzędu λ^1 układ równań:

$$(F^0 - e_k^0)u_k^1(1) = (e_k^1 - h^1 - g^1(1))u_k^0 \quad , \quad (I.10)$$

gdzie

$$e_k^1 = u_k^0 h^1 u_k^0 \quad , \quad (I.11)$$

$$g^1(1) = \sum_j^N g_j^1(1) = \sum_j^N (\langle u_j^1 | G_{12} | u_j^0 \rangle_2 + \langle u_j^0 | G_{12} | u_j^1 \rangle_2) \quad , \quad (I.12)$$

u_k^1 są poprawkami do orbitali niezaburzonych u_k^0 rzędu pierwszego względem λ . Dla uproszczenia nazewnictwa u_k^1 są często nazywane orbitalami zaburzonymi pierwszego rzędu. Warunki ortogonalności rozwiązań u_i dają (w pierwszym rzędzie względem λ):

$$\text{Re} \langle u_i^1 | u_j^0 \rangle = 0, \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad . \quad (I.13)$$

W odróżnieniu od standardowych form rachunku zaburzeń dla całkowitego hamiltonianu H^0 , zaburzenie w (I.10) jest między innymi określone przez szukane rozwiązania u_j^1 . Zatem równania (I.10) tworzą układ równań sprzężonych a metoda ich rozwiązywania nosi nazwę sprzężonego rachunku zaburzeń hartree-Focka (CHF = Coupled Hartree-Fock).

Układ równań (1.10) metody CHF można również otrzymać z zasady wariacyjnej: $\delta J_{\text{CHF}}(u_i^1) = 0$, gdzie J_{CHF} jest następującym funkcjonałem^{3,4}:

$$J_{\text{CHF}}(u_k^1) = \langle u_k^1 | F^0 - e_k^0 | u_k^1 \rangle + 2\text{Re} \langle u_k^1 | h^1 - e_k^1 | u_k^0 \rangle + \\ + \sum_j^N (2 - \delta_{kj}) \left[\langle u_k^1(1) u_j^0(2) | G_{12} | u_k^0(1) u_j^1(2) \rangle + \right. \\ \left. + \langle u_k^1(1) u_j^1(2) | G_{12} | u_k^0(1) u_j^0(2) \rangle \right], \quad (\text{I.14})$$

a orbitale u_k^1 spełniają warunek (I.13). Zaletą takiego sformułowania problemu jest kryterium wariacyjne dla otrzymywanych orbitalnych energii drugiego rzędu e_k^2 :

$$e_k^2 \leq J_{\text{CHF}}(u_k^1), \quad (\text{I.15})$$

związanych z całkowitą energią drugiego rzędu E^2 równością³:

$$E_{\text{CHF}}^2 = 2 \sum_k^N e_k^2 = 2\text{Re} \sum_k^N \langle u_k^1 | h^1 | u_k^0 \rangle, \quad (\text{I.16})$$

gdzie u_k^1 ekstremalizują funkcjonal (I.14).

Wykonanie obliczeń z pełnym funkcjonałem CHF jest dla większych układów dość pracochłonne - każde z równań (I.10) jest przeżone z pozostałymi poprzez obecność wszystkich szukanych rozwiązań u_k^1 . Stwarza to istotne komplikacje i chociaż metoda CHF gwarantuje zbieżność do granicy Hartree-Focka dla energii drugiego rzędu, stosuje się dość często schematy uproszczone^{4,5}. Ich celem jest wyeliminowanie najbardziej kłopotliwych problemów numerycznych, to jest wzajemnego sprzężenia równań oraz konieczności obliczania i przechowywania w pamięci maszyny dużej liczby całek dwuelektronowych.

Traktując E_{CHF}^2 obliczoną w przybliżeniu Hartree-Focka jako dobrą aproksymację dokładnej wartości energii drugiego rzędu E_{exact}^2 , przyjęto E_{CHF}^2 za punkt odniesienia dla rozpatrywanych dalej metod rachunku zaburzeń.

Rozdział ten jest w znacznym stopniu poświęcony przeglądowi i szczegółowej analizie typowych metod rachunku zaburzeń w przybliżeniu Hartree-Focka. Z uwagi na opisane powyżej trudności pojawiające się w trakcie stosowania ścisłego sformułowania metody CHF proponowane są różne warianty uproszczone. Ich analiza może być wykonana w większości przypadków poprzez rozwinięcie funkcji u_1^1 na układ zupełny funkcji własnych operatora Hartree-Focka $4,8$. w takim ujęciu stosuje się oczywista możliwość eliminacji niektórych członów sprzęgających równania (I.10). Metody rozsprzęgania równań CHF, korzystające z rozwinięć na układy zupełne funkcji operatora Hartree-Focka nazywać będziemy dalej metodami standardowymi.

Prócz nich znane są w literaturze uproszczone schematy rachunku zaburzeń Hartree-Focka, korzystające z innej postaci przybliżeń dla funkcji u_k^1 $9,10,11,12$. Jedną z możliwości stanowi tak zwane przybliżenie iloczynowe 9 i wynikający z niego przybliżony schemat wariacyjno-perturbacyjny Karplusa i Kolkera $9,10,11$.

Analiza różnych wariantów uproszczeń w metodzie CHF będzie podstawą rozpatrywanego w rozdziale II uogólnienia przybliżenia iloczynowego funkcji u_1^1 . Ponadto, ze względu na zakres rozpatrywanych w tej pracy zastosowań proponowanych schematów rachunku zaburzeń, ograniczymy się dalej do przypadku tzw. zaburzeń czysto-urojonych, czyli zaburzeń, dla których zachodzą warunki $(h^1)^* = -h^1$, pociągające za sobą $(u_k^1)^* = -u_k^1$.

1.2. Standardowe metody rozsprzęgania równań CHF

Przejdźcie od układu równań zaburzonych pierwszego rzędu (I.10)

do układu równań przybliżonych, z których każde zawiera jedynie wyznaczany orbital zaburzony u_k^1 , nazywać będziemy procedurą rozsprzęgnięcia. Polega więc ona na odrzuceniu co najmniej wszystkich członów zawierających orbitale inne niż rozpatrywany. Metody korzystające z tego typu założeń określa się mianem rozsprzężonych metod rachunku zaburzeń Hartree-Focka (UCHF = Uncoupled Hartree-Fock).

Minimalne założenia, które prowadzą do rozsprzężenia równań (I.10) polegają na odrzuceniu wszystkich członów z operatorami $g_j^1(1)$, dla $j \neq k$. W sensie funkcjonału (I.14) rozsprzęgnięcie takie oznacza eliminację wszystkich całek dwuelektronowych dla $j \neq k$. Możliwe, aczkolwiek niekonieczne, jest również dalsze uproszczenie równań (I.10) lub funkcjonału (I.14).

Można podać kilka uzasadnień postępowania stosowanego w schematach UCHF. Jedno z uzasadnień opiera się na założeniu, że rozwiązania UCHF są zerowym przybliżeniem pewnego iteracyjnego schematu rozwiązywania równań CHF^{4,8}. Przy założeniu, że procedura taka jest zbieżna, istnieje nadal dość duża dowolność wyboru przybliżenia zerowego, to jest konkretnej postaci metody UCHF. Dla rozsądnego wyboru zerowego, rozsprzężonego przybliżenia, praktyka numeryczna wskazuje na zbieżność obliczanych polaryzowalności, podatności magnetycznych i stałych ekranowania magnetycznego - jest to często stosowana metoda rozwiązywania problemu CHF dla tych własności drugiego rzędu. W pewnych przypadkach dobra zbieżność postępowania iteracyjnego⁸ pozwala przypuszczać, że już początkowe przybliżenie dla u_k^1 (to jest z całkowitym pominięciem członów sprzęgających) jest bliskie funkcji pierwszego rzędu uzyskiwanej z równań CHF. Tak więc doświadczenie wyniesione z rozwiązań iteracyjnych równań CHF może być podstawą przyjęcia lub odrzucenia danego schematu UCHF.

Potwierdzeniem tego wniosku, a jednocześnie kolejnym argumentem na korzyść metod rozsprzężonych, są relacje pomiędzy całkami

dwuelektronowymi funkcjonału (1.14) ^{*}, odrzucanymi lub zachowywanymi w procesie rozsprzężania. Jeżeli zaniedbać, jak uczynili to Langhoff, Karplus i Hurst ⁴ w tak zwanej metodzie UCHF-b, jedynie niediagonalne elementy dwuelektronowe funkcjonału (I.14), wówczas funkcjonał ten ulega całkowitemu rozsprzężeniu dając w rezultacie

$$\begin{aligned} J_{\text{UCHF},b}(u_k^1) = & \langle u_k^1 | F^0 - e_k^0 | u_k^1 \rangle + \langle u_k^1 | h^1 - e_k^1 | u_k^0 \rangle + \\ & + \langle u_k^0 | h^1 - e_k^1 | u_k^1 \rangle + \langle u_k^1 u_k^0 | G_{12} | u_k^0 u_k^1 \rangle + \\ & + \langle u_k^1 u_k^1 | G_{12} | u_k^0 u_k^0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Ekstremalizacja tego funkcjonału odpowiada rozwiązywaniu równań:

$$(F^0 - e_k^0)u_k^1 = (e_k^1 - h^1 - g_k^1)u_k^0 \quad (\text{I.18})$$

Zaniedbywane całki dwuelektronowe mają postać:

$$\langle u_k^1 u_j^0 | G_{12} | u_k^0 u_j^1 \rangle, \quad \langle u_k^1 u_j^1 | G_{12} | u_k^0 u_j^0 \rangle, \quad k \neq j. \quad (\text{I.19})$$

Jak wykazano w Załączniku 2 całki dwuelektronowe można traktować jako iloczyny skalarne ^{5,13,14} w przestrzeni rozpiętej na iloczynach postaci $\psi_i^*(1) \psi_j(1)$. Z załączonego dowodu wynika, że każda z zaniedbywanych całek (pomijanych w trakcie konstrukcji metody UCHF,b jest mniejsza od średniej arytmetycznej dwóch innych zachowywanych w tym funkcjonałe (wzór (I.17)). Na przykład:

$$\langle u_k^1 u_j^0 | u_k^0 u_j^1 \rangle \leq (\langle u_k^1 u_k^0 | u_k^0 u_k^1 \rangle + \langle u_j^1 u_j^0 | u_j^0 u_j^1 \rangle) / 2, \text{ gdzie zapis } \langle ab | cd \rangle \text{ oznacza całkę } \iint s^*(1)b^*(2)r_{12}^{-1}c(1)d(2)dv_1 dv_2.$$

Kolejną próbą uzasadnienia słuszności schematu UCHF-b może być wysunięcie jakościowych argumentów o charakterze fizycznym. Mianowicie, orbitale pod wpływem słabego zaburzenia modyfikują się je-

^{*}Ten fragment pracy, dotyczący własności całek dwuelektronowych traktowanych jako iloczyny, skalarne, jest przedmiotem publikacji

dynie nieznacznie ^{15,16} i wpływ zmian w orbitalach innych niż aktualnie rozpatrywany nie powinien być duży.

Zarówno analiza formalna zależności pomiędzy zaniechanymi i zachowywanymi całkami funkcjonału (I.14), jak i dość liczne przykłady rachunkowe, pokazują, że metoda UCHF-b jest przypuszczalnie optymalnym schematem rozsprzężonym rachunku zaburzeń w metodzie Hartree-Focka. Schemat ten nie jest jednak najbardziej ekonomiczny pod względem numerycznym na skutek występowania w funkcjonale (I.17) całek dwuelektronowych. Stąd też wynika tendencja do dokonywania dalszych uproszczeń eliminujących kłopotliwe całki.

Dalsze uproszczenie funkcjonału (I.17) możliwe jest poprzez eliminację wszystkich występujących w nim explicite całek dwuelektronowych. Otrzymuje się w ten sposób funkcjonał rozsprzężonej metody Hartree-Focka:

$$\begin{aligned} J_c(u_k^1) = & \langle u_k^1 | F^0 - e_k^0 | u_k^1 \rangle + \langle u_k^1 | h^1 - e_k^1 | u_k^0 \rangle + \\ & + \langle u_k^0 | h^1 - e_k^1 | u_k^1 \rangle, \end{aligned} \quad (I.20)$$

zwanej metodą Dalgarno ^{17,5} i oznaczanej zgodnie z symboliką Danghoffa, Karplusa i Hursta przez UCHF-c ⁴. Jest rzeczą oczywistą, że powyższy funkcjonał będzie znacznie gorszym przybliżeniem J_{CHF} niż funkcjonał (I.17).

W celu dalszej analizy własności rozwiązań ekstremalnych funkcjonałów UCHF,b i UCHF,c (wzory (I.17) i (I.20)) wygodnie jest wykorzystać rozwinięcie odpowiednich orbitali pierwszego rzędu u_k^1 na układ zupełny rozwiązań niezaburzonego układu Hartree-Focka $\{u_k^0\}$. W tym celu funkcję u_k^1 zapiszemy w postaci:

$$u_k^1 = \sum_{p=N+1} c_{pk} u_p^0, \quad (I.21)$$

gdzie sumowanie od $p =$ <http://rcin.org.pl> automatycznie zapewnia spełnienie

warunków ortogonalności (I.13). można wykazać, że wkład pochodzący od członów z $p \leq N$ jest tożsamościowo równy zeru²². Jeżeli ograniczymy się do przypadku czysto urojonych operatorów zaburzenia: $(h^1)^* = -h^1$, obejmującego rozpatrywane dalej własności magnetyczne drugiego rzędu, to podstawienie funkcji (I.21) do funkcjonałów (I.17), (I.20) oraz zastosowanie zasady wariacyjnej:

$J(u_k^1) = 0$, daje równania pozwalające wyznaczyć C_{pk} :

$$C_{pk}(e_p^0 - e_k^0) + \sum_{s=N+1} [C_{sk} \langle u_p^0 u_k^0 | G_{12} | u_k^0 u_s^0 \rangle + C_{sk}^k \langle u_p^0 u_s^0 | G_{12} | u_k^0 u_k^0 \rangle = \langle u_k^0 | h^1 - e_k^1 | u_p^0 \rangle, \quad p = N + 1, N + 2, \dots \quad (I.22)$$

$$C_{pk}(e_p^0 - e_k^0) = - \langle u_k^0 | h^1 - e_k^1 | u_p^0 \rangle, \quad p = N + 1, N + 2, \dots \quad (I.23)$$

odpowiednio dla metody UCHF-b i metody UCHF-c (Dalgarno). Otrzymane równania dla współczynników C_{pk} pozwalają na przeprowadzenie analizy i porównania obu omawianych wyżej schematów rozsprzęgania. Ze względów numeryczno-rachunkowych najbardziej dogodna wydaje się być metoda Dalgarno. Na skutek całkowitego zaniedbania całek dwuelektronowych jest ona jednak słabo zbieżna. Jest to manifestacją faktu, że orbitale wirtualne w metodzie Hartree-Focka wyznaczone są dla potencjału oddziaływania z N elektronami zamiast (przypadek orbitali obsadzonych) dla potencjału z $N - 1$ elektronami^{18,19}.

Jak wykazano w Załączniku 1 atomy w przybliżeniu Hartree-Focka mogą posiadać jedynie skończoną liczbę stanów wzbudzonych wiążących (ujemne energie orbitalne). Pokazano również, że formalny problem Hartree-Focka dla atomu wodoru²⁰ nie dopuszcza istnienia stanów związanych wzbudzonych. Istotnie, wirtualne orbitale Hartree-Focka dla atomów leżą na ogół w continuum²¹.

Jeżeli zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Caves'a i

Karplusa⁸ zaniedbamy w (I.22) wszystkie całki dwuelektronowe, zawierające więcej niż dwa różne orbitale, otrzymujemy następujące równania na współczynniki C_{pk} :

$$C_{rk}[(e_r^0 - e_k^0) + \langle u_r^0 u_k^0 | u_k^0 u_r^0 \rangle - \langle u_r^0 u_k^0 | u_r^0 u_k^0 \rangle = \\ - \langle u_r^0 | h^1 - e_k^1 | u_k^0 \rangle, \quad r + N+1, N+2, \dots, u_k^0 \text{ są rzeczywiste. (I.24)}$$

Porównanie wzorów metody Dalgarno (I.23) i metody UCHF-b w wersji Caves'a i Karplusa (I.24) świadczy na korzyść tej ostatniej - zmiana mianowników energetycznych we wzorach na C_{pk} następuje w dobrym kierunku, równoważnym zmniejszaniu efektywnych energii orbitali wirtualnych (różnica całki wymiennej i kulombowskiej w (I.24) jest mniejsza od zera (patrz Załącznik 2)).

Metoda UCHF-b charakteryzuje się znacznie lepszą zbieżnością w porównaniu z metodą Dalgarno. Nadal jednak w praktycznych obliczeniach wymagana jest znajomość stosunkowo dużej liczby orbitali wirtualnych.

Na poparcie tezy o dobrej zbieżności w metodzie UCHF-b można przytoczyć niedawno opublikowane wyniki obliczeń stałej ekranowania ^{13}C i ^{17}O w molekułe H_2CO ²². W pracy tej wykonano zarówno obliczenia w schemacie CHF jak też w schemacie rozsprzężonym, zaniedbującym wszystkie całki dwuelektronowe z więcej niż dwoma różnymi orbitalami. Schemat ten nie jest w pełni równoważny metodzie UCHF-b, jednakże różnica wynika z zaniedbania lub uwzględnienia całek bardzo małych w porównaniu z całką $\langle u_r^0 u_k^0 | G_{12} | u_k^0 u_r^0 \rangle$. Tak więc rezultat Takuhiro i współpracowników może być podstawą²² wnioskowania o własnościach schematu UCHF, wynikającego z równania (I.24). Autorzy ci uzyskali niemal identyczne wyniki w obliczeniach CHF i w odpowiednim schemacie rozsprzężonym. Z drugiej strony wyniki te są dość dalekie od wartości eksperymentalnych, co znów pokazuje konieczność uwzględniania w obu metodach dużej

liczby orbitali wirtualnych.

Rozwiązania równań (1.23) i (1.24) można zapisać ogólnie w postaci:

$$c_{pk} = - \langle u_k^0 | h^1 - e_k^1 | u_p^0 \rangle / (e_p^0 - e_k^0 - A_{pk}) , \quad (1.25)$$

która pokazuje, że wielkość $A_{pk} \neq 0$ powoduje przesunięcie widma stanów własnych operatora Hartree-Focka F^0 . Przypuszczać należy, że możliwy jest inny dobór wielkości A_{pk} niż wynikający z równań (1.23) i (1.24). Kryterium doboru poza argumentami formalnymi ²³ może korzystać z odpowiednio sformułowanych warunków przyspieszenia zbieżności rozwinięcia (1.21) lub też z narzuconych na energię drugiego rzędu dodatkowych warunków fizycznych ²⁴. Powyższe zagadnienia będą jeszcze rozpatrywane w kolejnych rozdziałach

I.3. Przybliżenie iloczynowe. Metoda Karplusa i Kolquera

Inne podejście do przedstawienia funkcji wariacyjnej u_j^1 polega na założeniu jej w postaci iloczynowej ⁹:

$$u_i^1 = f_i u_i^0 , \quad (1.26)$$

gdzie f_i jest szukaną funkcją wariacyjną, ^{ad/}ależną postaci zaburzenia. Taka postać funkcji wariacyjnej nie spełnia na ogół warunków ortogonalności ¹⁵ narzuconych na orbitale zaburzone:

$$\text{Re} \langle u_i^1 | u_j^0 \rangle = 0 , \quad i, j = 1, 2, \dots, N . \quad (1.27)$$

Celem automatycznego spełnienia (1.27) przyjmuje się zazwyczaj procedurę ortogonalizacji:

$$u_i^1 = f_i u_i^0 - \sum_{p/1}^N \langle u_p^0 | f_i u_i^0 \rangle u_p^0 . \quad (1.28)$$

Jest ona równoważna ekstremalizacji odpowiedniego funkcjonału dla E^2 z więzami (1.27).

Przyjęcie postaci iloczynowej musi oczywiście w istotny sposób ograniczać postać orbitali zaburzonych. Z drugiej jednak strony unika się w ten sposób korzystania z orbitali wirtualnych, które nie posiadają cech optymalnych funkcji jednoelektronowych i są jedynie ubocznym produktem rozwiązywania niezaburzonych równań Hartree-Focka.

Kolejnym krokiem upraszczającym jest wykorzystanie, jako podstawy dalszych redukcji, funkcjonału metody UCHF-b. Funkcjonał ten, jak wskazano poprzednio, może być uważany za dobre przybliżenie funkcjonału CHF. Tak więc, podstawiając (I.28) do (I.17) otrzymujemy:

$$J_{\text{UCHF-b}}[f_i] = J_{\text{KK}}[f_i] + \sum_j^N \left[\langle u_i^0 f_i^* | K_j | u_i^0 \rangle - \langle u_i f_i | K_j | u_i^0 f_i \rangle + \langle u_i^1 u_i^0 | G_{12} | u_i^0 u_i^1 \rangle + \langle u_i^1 u_i^1 | G_{12} | u_i^0 u_i^0 \rangle \right], \quad (\text{I.29})$$

gdzie $K_j = \langle u_j^0 | r_{12}^{-1} P_{12} | u_j^0 \rangle_2$, a J_{KK} jest funkcjonałem Karplusa i Kolkera⁹ postaci:

$$J_{\text{KK}}(f_i) = 1/2 \langle u_i^0 | \nabla f_i^* \nabla f_i | u_i^0 \rangle + 2 \text{Re} \langle f_i u_i^0 | h^1 - e_i^1 | u_i^0 \rangle - \sum_k^N \left[(e_k^0 - e_i^0) \langle u_k^0 | u_i^0 f_i \rangle + 2 \langle u_k^0 | h^1 | u_i^0 \rangle \langle u_i^0 f_i | u_k^0 \rangle \right]. \quad (\text{I.30})$$

W przypadku czysto-urojonych operatorów zaburzonych wszystkie całki dwuelektronowe poza sumą dla $j \neq i$ wzajemnie się kasują. Przejście od funkcjonału (I.29) do funkcjonału KK (I.30) pociąga za sobą odrzucenie całek dla $j \neq i$ (na ogół mniejszych od całek dla $j = i$). Tak więc dla zaburzeń opisywanych czysto-urojonymi operatorami h^1 wydaje się, że metoda Karplusa i Kolkera może być dobrym przybliżeniem metody UCHF-b. Wniosek ten potwierdzają wyniki obliczeń własności magnetycznych.

Ekstremalizację funkcjonału (I.30) dokonuje się na ogół rozwijając funkcje f_i na układ znanych funkcji g_k :

$$f_i = \sum_k^L a_{ki} g_k, \quad g_k \text{ liniowo niezależne.} \quad (\text{I.31})$$

Najczęściej jako funkcje g_k przyjmuje się iloczyny współrzędnych kartezjańskich o odpowiedniej symetrii.

Wartość ekstremalna funkcjonału (I.30) powinna być przybliżeniem E^2 metody CHF (wzór (I.16)). W metodzie UCHF-b jest ona zawsze ujemna. Niestety nie można wykazać, że dla ekstremum funkcjonału Karplusa i Kolkera w punkcie ekstremalnym $J_{KK}(f_i) \leq 0$.

Rozdział II

Rozszerzenie metody Karplusa i Kolquera

II.1. Uogólnienie przybliżenia iloczynowego

Przybliżenie iloczynowe nie zawsze prowadzi do wiarygodnych rezultatów. Jak zauważyli Langhoff et al.²⁵, przybliżenie to zachowuje w u_i^1 miejsca zerowe u_i^0 w przypadku użycia wzoru (I.26), co może prowadzić do znacznych błędów. W przypadku uwzględnienia więzów wynikających z ortogonalizacji (wzór (I.28)) możliwe jest wprowadzenie przesuwania się miejsc zerowych niezaburzonej funkcji u_i^0 narzuconych funkcji u_i^1 w przypadku braku ortogonalizacji (I.26) lecz jedynie w sposób zdeterminowany wzorem (I.28). Rola dość znacznego usztywnienia położenia miejsc zerowych funkcji u_i^1 była także dyskutowana przez Karplusa i Kolquera. Podkreślali oni szczególne znaczenie odpowiedniej labilności funkcji u_i^1 w przypadku obliczeń własności magnetycznych molekuł o wysokiej symetrii: np. molekuł liniowych³³. W omawianym przez tych autorów przykładzie molekuly HF i N₂ otrzymuje się zły znak z-owych składowych części paramagnetycznej tensora ekranowania F i N. W pracy tej podjęto próbę zastąpienia przybliżenia iloczynowego (I.28) poprzez odpowiednią jego modyfikację. Funkcja wariacyjna postaci:

$$u_i^1 = u_i^{1,a} + u_i^{1,b} \quad , \quad (II.1)$$

gdzie

$$u_i^{1,a} = \sum_{p=N+1}^M c_{ip} u_p^0 \quad , \quad u_i^{1,b} = \sum_{q=1}^M f_{iq} u_q^0 \quad ,$$

$$Q_M = 1 - \sum_{p=1}^M |u_p^0\rangle\langle u_p^0| \quad (II.2)$$

jest uogólnieniem funkcji iloczynowej (I.23) oraz rozwinięcia na stany wzbudzone (I.21). Pozwala ona na maksymalne wykorzystanie orbitali wirtualnych i nie posiada wyżej wymienionych wad funkcji iloczynowej. Istotnie, swoboda wariowania c_{ip} w (II.2) zapewnia wymaganą od funkcji wariacyjnej elastyczność. W szczególności miejsca zerowe funkcji u_i^1 , jak wynika to z wzoru (II.2), nie są narzucane przez kształt założonego przybliżenia.

Jako podstawę przyjęto dalej rozsprzężony schemat rachunku zaburzeń Hartree-Focka UCHF-b, który zarówno w wariancie przybliżenia iloczynowego, jak też w wariancie rozwinięcia u_i^1 na orbitale wirtualne prowadził do poprawnych wartości E^2 , gdy tylko symetria układu nie była zbyt wysoka.

Podstawienie funkcji wariacyjnej (II.1) do funkcjonału metody CHF (I.4) byłoby niecelowe. W trakcie bowiem rozsprzęgania tak otrzymanych równań CHF - poprzez odrzucenie całek zawierających orbitale inne niż aktualnie rozpatrywany, pozostawione w równaniach całki dwuelektronowe byłyby tego samego rzędu co odrzucone. Konsekwentna redukcja w równaniach CHF wszystkich małych całek dwuelektronowych, po dokonaniu podstawienia (II.1) prowadzi do funkcjonału metody UCHF-b. Zauważamy, że powyższe podstawienie daje:

$$J_{\text{UCHF-b}}(u_i^1) = J_{\text{UCHF-b}}(u_i^1, a) + J_{\text{UCHF-b}}(u_i^1, b) + J_{ab}, \quad (II.3)$$

gdzie J_{ab} jest członem sprzęgającym ortogonalne podprzestrzenie $(u_1^0, u_2^0, \dots, u_M^0)$, $(u_{M+1}^0, u_{M+2}^0, \dots)$ i daje się zapisać w postaci:

$$J_{ab} = \langle u_i^1, a | u_i^0 | G_{12} | u_i^0 u_i^1, b \rangle + \langle u_i^1, b | u_i^0 | G_{12} | u_i^0 u_i^1, a \rangle +$$

$$\langle u_i^{1,a} u_i^{1,b} | G_{12} | u_i^0 u_i^0 \rangle + \langle u_i^{1,b} u_i^{1,a} | G_{12} | u_i^0 u_i^0 \rangle \quad (II.4)$$

Na mocy definicji $u_i^{1,a}$ i $u_i^{1,b}$ (wzór (II.2)) J_{ab} zawiera jedynie całki dwuelektronowe typu $\langle u_i^{1,a} u_i^{1,b} | u_i^0 u_i^0 \rangle$, $\langle u_i^{1,a} u_i^0 | u_i^{1,b} u_i^0 \rangle$. Wprowadzimy teraz uogólnioną definicję całki kulombowskiej:

$$\langle u_{ip}^1 u_{jq}^0 | u_i^0 u_j^0 \rangle = (\langle u_{ip}^1 u_{jq}^1 | u_j^0 u_i^0 \rangle), \quad i = p, \quad j = q \quad (p \neq j, q \neq i)$$

$$u_{ip}^1 = f_{ip} u_p^0 \quad .$$

Ponieważ $u_i^{1,a}$ oraz $u_i^{1,b}$ należą do różnych podprzestrzeni, wzajemnie ortogonalnych, całki w (II.4) można sklasyfikować jako niekulombowskie, a więc znacznie na ogół mniejsze od całek kulombowskich, występujących w $J_{UCHF-b}(u_i^{1,a})$, $J_{UCHF-b}(u_i^{1,b})$. Do badania wielkości członów występujących w J_{ab} powrócimy jeszcze w Załączniku 2. Pominięcie J_{ab} w (II.3) wydaje się uzasadnione. W celu dalszego uproszczenia pozostałych w (II.3) bardzo jeszcze skomplikowanych funkcjonałów oprzemy się na analizie Caves'a i Karplusa⁸. Sugerują oni, że przybliżenie polegające na zastąpieniu równania (I.22) przez równanie

$$C_{ri} \left[(e_r^0 - e_i^0) + \langle u_r^0 u_i^0 | u_i^0 u_r^0 \rangle - \langle u_r^0 u_i^0 | u_r^0 u_i^0 \rangle \right] - \langle u_r^0 | h^1 - e_i^1 | u_i^0 \rangle, \quad r = N + 1, N + 2, \dots \quad (II.5)$$

nie zawierające całek dwuelektronowych z więcej niż dwoma różnymi orbitalami, nie powinno istotnie wpływać na wyznaczone współczynniki C_{pi} , a więc i na funkcje $u_i^{1,a}$ ^{8,22}. Równanie (II.5) wynika z zasady wariacyjnej dla funkcjonału²⁵:

$$\begin{aligned}
 J_a(u_i^{1,a}) &= \sum_{r=N+1}^M c_{ri}^* c_{ri} (e_r^0 - e_i^0) + c_{ri}^* c_{ri} \langle u_r^0 u_i^0 | G_{12} | u_i^0 u_r^0 \rangle + \\
 &c_{ri}^* c_{ri} \langle u_r^0 u_r^0 | G_{12} | u_i^0 u_i^0 \rangle + c_{ri}^* \langle u_r^0 | h^1 - e_i^1 | u_i^0 \rangle + \\
 &c_{ri} \langle u_i^0 | h^1 - e_i^1 | u_r^0 \rangle . \tag{II.6}
 \end{aligned}$$

Jezeli dokonamy podobnych przybliżeń w $J_{UCHF-b} u_i^{1,b}$:

$$\begin{aligned}
 \langle u_{ir}^1 u_i^0 | G_{12} | u_i^0 u_{is}^0 \rangle &= \delta_{rs} \langle u_{ir}^1 u_i^0 | G_{12} | u_i^0 u_{ir}^1 \rangle , \\
 \langle u_{ir}^1 u_{is}^1 | G_{12} | u_i^0 u_i^0 \rangle &= \delta_{rs} \langle u_{ir}^1 u_{ir}^1 | G_{12} | u_i^0 u_i^0 \rangle , \quad u_{ip}^1 = f_{ip} u_p^0 ,
 \end{aligned}$$

otrzymujemy uproszczony funkcjonał w przestrzeni u_{M+1}, u_{M+2}, \dots ²⁷

$$\begin{aligned}
 J_b[u_i^{1,b}] &= \sum_{r,s=1}^m [\langle u_{ir}^1 | u_{is}^1 \rangle (e_s^0 - e_i^0) + \\
 &+ \frac{1}{2} \langle u_r^0 | \nabla f_{ir}^* \cdot \nabla f_{is} | u_s^0 \rangle + \frac{1}{2} (\langle f_{ir} \nabla u_r^0 | \nabla f_{is} u_s^0 \rangle - \\
 &- \langle f_{ir} u_r^0 | \nabla f_{is} | \nabla u_s^0 \rangle) - \sum_{k=1}^m \langle u_k^0 | u_{is}^1 \rangle \langle u_{ir}^1 | u_k^0 \rangle (e_k^0 - e_i^0) + \\
 &+ \sum_{j \neq i}^n (\langle f_{ij}(1) u_j^0(1) f_{ij}^*(1) u_j^0(2) | r_{12}^{-1} | u_j^0(1) u_j^0(2) \rangle - \\
 &- \langle f_{ij}(1) u_j^0(1) u_j^0(2) | r_{12}^{-1} | u_j^0(1) f_{ij}(2) u_j^0(2) \rangle) + \\
 &+ \langle f_{ii}(1) u_i^0(1) f_{ii}^*(1) u_i^0(2) | r_{12}^{-1} | u_i^0(1) u_i^0(2) \rangle + \\
 &+ \langle f_{ii}(1) u_i^0(1) u_i^0(2) | r_{12}^{-1} | u_i^0(1) f_{ii}(2) u_i^0(2) \rangle - \\
 &- \langle f_{ii}(1) u_i^0(1) u_i^0(2) | r_{12}^{-1} | u_i^0(1) f_{ii}(1) u_i^0(2) \rangle + \\
 &+ \langle f_{ii}(1) u_i^0(1) f_{ii}(2) u_i^0(2) | r_{12}^{-1} | u_i^0(1) u_i^0(2) \rangle + \\
 &+ \sum_{r=1}^m [\langle u_{ir}^1 | h^1 - e_i^1 | u_i^0 \rangle + \langle u_i^0 | h^1 - e_i^1 | u_{ir}^1 \rangle - \\
 &- \sum_{k=1}^m (\langle u_{ir}^1 | u_k^0 \rangle \langle u_k^0 | h^1 - e_i^1 | u_i^0 \rangle + \langle u_k^0 | u_{ir}^1 \rangle \langle u_i^0 | h^1 - e_i^1 | u_k^0 \rangle)] \tag{II.7}
 \end{aligned}$$

W konsekwencji powyższych przybliżeń zredukowaliśmy pierwotny problem wariacyjny $J_{UCHF-b}(u_i^1) = J_{UCHF-b}(u_i^1 + u_i^{1,b})$ do dwu niezależnych, prostszych - $J_a(u_i^{1,a}) = \min$, $J_b(u_i^{1,b}) = \min$, zadań wariacyjnych w ortogonalnych podprzestrzeniach. W przypadku przyjęcia funkcji $u_i^{1,b}$ w zwykłej postaci iloczynowej : $u_i^{1,b} =$

$= C_M f_i u_i^0$, oraz przy $M = N$, funkcjonał J_b jest równoważny funkcjonałowi ulepszonej metody Karplusa i Kolкера, pokrywającej się z metodą Karpiusa i Kolкера dla operatorów zaburzenia czysto urojonych³

w wyniku powyższej analizy oraz dyskusji przeprowadzonej w pracy Oknińskiego i Sadleja²⁵ wydaje się, że wystarczającą dokładność zapewni minimalizacja funkcjonału:

$$J(u_i^1) = J_a(u_i^1, a) + J_{KK}(Q_M f_i u_i^0) \quad . \quad (II.8)$$

Należy tu zauważyć, że $J_{KK}(Q_M f_i u_i^0)$ jest tylko wtedy identyczny z funkcjonałem (I.30), gdy $M = N$ (patrz również (I.28)). Zgodnie z analizą Cavesa i Karplusa funkcjonał J_a powinien być dobrze określony - dla ekstremum energia drugiego rzędu, $e_k^2 = \min(J_a(u_k^1))$ winna być liczbą ujemną. Nie można tego samego dowieść dla funkcjonału KK ; można jednak zbadać, czy funkcjonał ten wykazuje analogię z funkcjonałem J_a . W tym celu dokonamy uproszczenia funkcjonału J_{KK} , pomijając w (I.30) czło-
ny pochodzące od więzów, otrzymamy w ten sposób funkcjonał:

$$J'_{KK}(f_i) = 1/2 \langle u_i^0 | \nabla f_i^* \nabla f_i | u_i^0 \rangle + 2 \langle f_i u_i^0 | h^1 - e_i^1 | u_i^0 \rangle \quad . (II.9)$$

Po dokonaniu podstawienia (I.31) do powyższego funkcjonału i zastosowaniu zasady wariacyjnej otrzymujemy następujący układ równań w zapisie macierzowym:

$$\underline{A} \underline{C} = \underline{B} \quad , \quad A_{pq} = \langle u_i^0 | \nabla g_p | \nabla g_q u_i^0 \rangle \quad ,$$

$$B_p = 2 \langle u_i^0 g_p | h^1 - e_i^1 | u_i^0 \rangle \quad . \quad (II.10)$$

Macierz współczynników A_{pq} jest określona dodatnio jako macierz Gramma¹³ zbudowana na wektorach $\{u_i^0 \nabla g_p\}_p$. Wartości

własne macierzy \underline{A} muszą być więc nieujemne.

Diagonalizując macierz \underline{A} za pomocą transformacji unitarnej \underline{U} otrzymujemy, przy założeniu liniowej niezależności wektorów bazy $\nabla g_p u_i^0$, równanie:

$$(\underline{U}\underline{A}\underline{U}^{-1})\underline{U}\underline{C} = \underline{U}\underline{B},$$

czyli

$$\begin{aligned} \underline{C}' &= \underline{D}^{-1}\underline{B}', \text{ gdzie } \underline{C}' = \underline{U}\underline{C}, \underline{B}' = \underline{U}\underline{B}, \\ \underline{D} &= \underline{U}\underline{A}\underline{U}^{-1} \text{ i } \underline{D} \text{ jest macierzą diagonalną,} \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

które jest analogiczne do (I.25). Dodatniość elementów diagonalnych macierzy \underline{D} wskazuje na możliwość interpretacji wartości własnych macierzy \underline{A} jako energii pobudzeń. Wskazuje to na analogię między funkcjonałem J'_{KK} oraz funkcjonałem J_a , z ekstremalizacji którego wynika równanie (I.25). Można się spodziewać, że funkcjonał J'_{KK} jest dobrze określony.

Praktyka numeryczna wskazuje na podobny charakter funkcjonałów J_{KK} i J'_{KK} - uzyskiwane wyniki są zbliżone. Poprawki pochodzące od ortogonalizacji dają na ogół niewielki wkład³, tak więc można przypuszczać, że funkcjonał Karplusa i Kolkera nie powinien dawać ujemnych energii orbitalnych drugiego rzędu.

Zgodnie z wzorem (II.8) należy dokonać ekstremalizacji funkcjonału J_{KK} w przestrzeni funkcji próbnych ortogonalizowanych do podprzestrzeni orbitali obsadzonych (jak w zwykłej metodzie Karplusa i Kolkera) oraz orbitali wirtualnych: $u_1^0, u_2^0, \dots, u_N^0, u_{N+1}^0, \dots, u_M^0$. Niestety, jak stwierdzono w obliczeniach, funkcjonał J_{KK} ekstremalizowany w ten sposób sygnalizuje pojawianie się osobliwości. Pojawianie się ujemnych energii orbitalnych drugiego rzędu w tym schemacie zmusza do minimalizacji funkcjonału Karplusa i Kolkera na podprzestrzeni nie ortogonalizowanej do orbitali wirtualnych.

Zasadzo istnieją dwie możliwości - całkowite pominięcie

ortogonalizacji (funkcjonał J_{KK}^0 (II.9)) i ortogonalizacja jedynie do stanów podstawowych (funkcjonał J_{KK} (I.30)). W obu przypadkach jest konieczne uwzględnienie poprawki na przecinanie się podprzestrzeni funkcji próbnych dla funkcyjonałów J_a i J_{KK} (wzór (II.8)). Za drugim z wymienionych schematów przemawia szereg argumentów. Metoda Karplusa i Kolquera daje poprawne rezultaty w przypadku czysto-urojonych operatorów zaburzenia ³ - osiąga się dość znaczny procent całkowitej energii drugiego rzędu E^2 uzyskiwanej w schemacie CHF. Nie stwierdzono również złego zachowania się funkcyjonału J_{KK} - zasada wariacyjna nie jest naruszana. Różnica w tym względzie pomiędzy metodą Karplusa i Kolquera a metodą KK z ortogonalizacją do orbitali wirtualnych może wynikać z niefizycznego charakteru samych orbitali wirtualnych a nie złego uwarunkowania funkcyjonału KK.

Z drugiej strony, jeżeli funkcje zerowego i pierwszego rzędu są skonstruowane nie w postaci wyznaczników Hartree-Focka (I.1) lecz w postaci iloczynów Hartree:

$$\Psi^1 = \sum_i \Psi_i^1, \Psi_i^1 = [u_1^0(1) \bar{u}_1^0(2) \dots u_1^1(2i-1) \bar{u}_1^0(2i) \dots \dots \bar{u}_N^0(2N) + u_1^0(1) \dots u_1^0(2i-1) \bar{u}_1^1(2i) \dots \bar{u}_N^0(2N)], \quad (\text{II.12})$$

wówczas, ze względu na brak antysymetryzacji wystarczają warunki ortogonalności $\text{Re} \langle u_i^1 | u_i^0 \rangle = 0$.

Jeżeli więc funkcje wariacyjne u_i^1 przyjmiemy w postaci iloczynowej z takimi więzami, to ekstremum funkcyjonału Karplusa i Kolquera osiągane na tej funkcji równe jest ekstremum funkcyjonału J_{KK} dla funkcji iloczynowej bez więzów lecz z antysymetryzowanymi funkcjami Ψ^0 i Ψ^1 .

Tak więc, z fizycznego punktu widzenia, metoda KK z ortogo-

nalizacją do stanów podstawowych, uwzględniającą antysymetrię funkcji podstawowej Ψ^0 i zaburzonej pierwszego rzędu Ψ^1 , wydaje się być bardziej uzasadniona od metody KK bez ortogonalizacji (wzór (II.9)).

Po wyznaczeniu ekstremalnej wartości funkcjonalku $J(u_1^1)$ (II.8) należy odjąć od niej wkład pochodzący od części wspólnej podprzestrzeni funkcji $u_1^{1,a}$ i $u_1^{1,b}$ (II.2). Poprawka ta jest różnicą energii drugiego rzędu:

$$E^2(u_1^1) = 2 \sum_{i/1}^N \operatorname{Re} \langle u_1^1 | h^1 | u_i^0 \rangle \quad (II.13)$$

obliczonych odpowiednio dla funkcji u_1^1 ortogonalizowanej jedynie do N orbitali podstawowych:

$$u_1^1 = u_{1, KK}^1 = \sum_{p/1}^N a_{p1} \left\{ \varepsilon_p u_i^0 - \sum_{j/1}^N \langle u_j^0 | h^0 \varepsilon_p \rangle \cdot u_j^0 \right\} \quad (II.14)$$

i dla funkcji u_1^1 ortogonalizowanej dodatkowo do orbitali wirtualnych $u_{N+1}^0, u_{N+2}^0, \dots, u_M^0$:

$$u_1^1 = u_{1, KK'}^1 - \sum_{r/N+1}^M \langle u_r^0 | u_{1, KK}^1 \rangle u_r^0 \quad (II.15)$$

Teraz widać, że metoda Karplusa i Kolkera bez ortogonalizacji, wymagająca obliczania poprawki jako różnicy energii E^2 (wzór (II.13)) obliczanych dla funkcji:

$$u_1^1 = u_{1, KK'}^1 - \sum_{p/1}^L a_{p1} \varepsilon_p u_i^0 \quad (II.16)$$

oraz

$$u_1^1 = u_{1, KK'}^1 - \sum_{r/1}^M \langle u_r^0 | u_{1, KK'}^1 \rangle \cdot u_r^0 \quad (II.17)$$

winna produkować większą poprawkę niż metoda Karplusa i Kolkera wskazuje na to porównanie dolnych wskaźników sumacyjnych w wzorach (II.15) i (II.17) .

Zgodnie z powyższą analizą będziemy stosować schemat Karplusa i Kolkera z ortogonalizacją do stanów podstawowych. Tak więc poprawka do metody KK , wynikająca z nieortogonalności funkcji $u_{i, KK}^1$ do orbitali wirtualnych, ma postać :

$$E^2 = E^2(u_i^1) - E^2(u_i^0) =$$

$$\sum_{i/1}^M \sum_{r/N+1}^M \sum_{p/1}^L a_{pi} \left\{ \langle u_i^0 | \epsilon_p | u_r^0 \rangle \langle u_r^0 | h^1 | u_i^0 \rangle - \langle u_i^0 | h^1 | u_r^0 \rangle \langle u_r^0 | \epsilon_p | u_i^0 \rangle \right\} . \quad (II.18)$$

Rozdział III

Własności magnetyczne HF, FHF⁻, HFHF; wnioski

III.1. Podstawowe definicje i oznaczenia

Opisane powyżej schematy rachunku zaburzeń zostały zastosowane do obliczania własności magnetycznych takich jak podatność magnetyczna i stała ekranowania protonu. Wymienione własności magnetyczne pojawiają się w drugim rzędzie rachunku zaburzeń, tj. są proporcjonalne do odpowiednich energii drugiego rzędu, gdy jako operatory zaburzenia (wzór (I.7)) przyjmiemy dla podatności magnetycznej:

$$H_{\mu}^{1,0} = \sum_k^{2N} h_{\mu}^{1,0}(k) \quad h_{\mu}^{1,0}(k) = \frac{e\hbar}{2mci} \operatorname{Im}(\underline{M}_{\mu}^{\vec{A}}) \quad , \quad (\text{III.1})$$

gdzie \vec{A} jest tak zwanym początkiem dla potencjału wektorowego, $i^2 = -1$, oraz dla stałej ekranowania magnetycznego jądra B:

$$H_{\mu}^{0,1} = \sum_k^{2N} h_{\mu}^{0,1}(k) \quad h_{\mu}^{0,1}(k) = \frac{e\hbar}{mci} \frac{1}{r_{\mu}^3} \operatorname{Im}(\underline{M}_{\mu}^{\vec{B}}) \quad , \quad (\text{III.2})$$

gdzie \vec{B} określa położenie ekranowanego jądra. W powyższych wzorach M^C jest operatorem momentu pędu z początkiem w punkcie \vec{C} . Górne indeksy w wzorach (III.1) i (III.2) określają rząd z punktu widzenia podwójnego rachunku zaburzeń.

Energia drugiego rzędu $E_{\mu\mu}^{2,0}$ dana jest następującym wzorem:

$$E_{\mu\mu}^{2,0} = \operatorname{Re} \langle \Psi_{\mu}^{1,0} | H_{\mu}^{1,0} | \Psi_{\mu}^0 \rangle = \\ \cong 2\operatorname{Re} \sum_1^N \langle u_{1\mu}^{1,0} | h_{\mu}^{1,0} | u_1^0 \rangle \quad , \quad (\text{III.3})$$

pozwalającym na wyznaczenie paramagnetycznej części tensora podatności magnetycznej dzięki zależności:

$$\chi_{\mu\mu}^p = - 2E_{\mu\mu}^{2,0} \quad (III.4)$$

Podobnie:

$$\begin{aligned} E_{\mu\mu}^{1,1} &= 2\text{Re} \langle \Psi_{\mu}^{1,0} | H_{\mu}^{0,1} | \Psi^{0,0} \rangle = \\ &= 2 \sum_1^N \text{Re} \langle u_{\mu}^{1,0} | h_{\mu}^{0,1} | u_i^0 \rangle \quad , \quad (III.5) \end{aligned}$$

co pozwala obliczyć paramagnetyczną część tensora ekranowania magnetycznego jądra B z wzoru:

$$\sigma_{\mu\mu}^p = E_{\mu\mu}^{1,1} \quad (III.6)$$

Zapisując orbitale pierwszego rzędu w postaci sumy po orbitalach wirtualnych (patrz wzór (I.25)) :

$$u_{i\mu}^{1,0} = \sum_{p/N+1}^M c_{pi}^{\mu} u_p^0, \quad c_{pi}^{\mu} = - \langle u_i^0 | h_{\mu}^{1,0} - e_{i\mu}^{1,0} | u_p^0 \rangle / \Delta e_{pi},$$

$$\Delta e_{pi} = e_p^0 - e_i^0 - A_{pk}, \quad (III.7)$$

i podstawiając powyższe rozwinięcie do wzorów na energię $E_{\mu\mu}^{2,0}$ i $E_{\mu\mu}^{1,1}$ otrzymujemy po zastosowaniu wzorów (III.4) i (III.5) następujące wzory schematu UCHF (patrz wzór (II.6)):

$$\chi_{\mu\mu}^p = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_{i/1}^N \sum_{p/N+1}^M \langle u_i^0 | \vec{M}_{\mu}^{\vec{A}} | u_p^0 \rangle \langle u_p^0 | \vec{M}_{\mu}^{\vec{A}} | u_i^0 \rangle / \Delta e_{pi} \quad (III.8)$$

(III.9)

$$\sigma_{\mu\mu}^p = - \frac{2e^2\hbar^2}{m^2c^2} \sum_{1/1}^N \sum_{p/N+1}^M \langle u_i^0 | M_{\mu}^{\vec{A}} | u_p^0 \rangle \langle u_p^0 | 1/r_B^3 M_{\mu}^{\vec{B}} | u_p^0 \rangle / \Delta e_{pi}.$$

W metodzie Karplusa i Kolquera funkcję wariacyjną $u_{1, KK}^{1,0}$ (bez ortogonalizacji do orbitali podstawowych) przedstawimy w postaci:

$$u_{1, KK, \mu}^{1,0} = \frac{1e\hbar}{2mc} \sum_p^L a_{pi} \xi_p u_i^0 = f_i u_i^0. \quad (III.10)$$

W metodzie Karplusa i Kolquera funkcja wariacyjna musi być ortogonalna do orbitali podstawowych - sugeruje to wybór $u_{1, \mu}^{1,0}$ w postaci:

$$u_{1, KK, \mu}^{1,0} = u_{1, KK, \mu}^{1,0} - \sum_{k/1}^N \langle u_k^0 | u_{1, KK, \mu}^{1,0} \rangle u_k^0. \quad (III.11)$$

Procedura wariacyjna (I.30) prowadzi do wyznaczenia orbitali pierwszego rzędu oraz energii drugiego rzędu:

$$E_{KK, \mu\mu}^{2,0} = 2 \sum_{1/1}^N \langle u_{1, KK, \mu}^{1,0} | h_{\mu}^{1,0} | u_i^0 \rangle, \quad (III.12)$$

i umożliwia obliczenie energii drugiego rzędu $E_{\mu\mu}^{1,1}$:

$$E_{KK, \mu\mu}^{1,1} = 2 \sum_{1/1}^N \text{Re} \langle u_{1, KK, \mu}^{1,0} | h_{\mu}^{0,1} | u_i^0 \rangle. \quad (III.13)$$

W przypadku funkcji wariacyjnej (II.1), (II.2) istnieją dodatkowe warunki ortogonalności do orbitali u_{N+1}^0, \dots, u_M^0 . Funkcjonał Karplusa i Kolquera minimalizowany na funkcji $u_1^{1,b}$ (II.2) zachowywał się niestabilnie. Wobec tego poprawkę do energii drugiego rzędu, pochodzącą od dodatkowej ortogonalizacji funkcji wariacyj-

nej $u_i^{1,b}$ uwzględniono perturbacyjnie. Tak więc zmianę energii drugiego rzędu (III.12), (III.13) na skutek dodatkowej ortogonalizacji obliczano z wzoru:

$$\Delta E^{p,q} = E^{p,q} [\tilde{u}_i^{1,0}] - E^{p,q} [u_i^{1,0}] \quad , \quad p,q = 2,0 \quad \text{lub} \\ p,q = 1,1 \quad \text{(III.14)}$$

gdzie

$$\tilde{u}_i^{1,0} = u_i^{1,0} - \sum_{p/N+1}^M \langle u_i^{1,0} | u_p^0 \rangle u_p^0 \quad . \quad \text{(III.15)}$$

Podstawienie (III.10), (III.11), (III.15) do wzoru (III.14) daje dla energii $E_{\mu\mu}^{2,0}$:

$$\Delta E_{\mu\mu}^{2,0} = \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_{i/1}^N \sum_{r/N+1}^M \sum_{p/1}^L a_{pi} \langle u_i^0 | g_p^{\mu} | u_r^0 \rangle \langle u_i^0 | M_{\mu}^{\vec{A}} | u_r^0 \rangle \quad \text{(III.16)}$$

oraz dla $E_{\mu\mu}^{1,1}$:

$$\Delta E_{\mu\mu}^{1,1} = \quad \text{(III.17)} \\ = \frac{2e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_{i/1}^N \sum_{r/N+1}^M \sum_{p/1}^L q_{pi} \langle u_i^0 | g_p^{\mu} | u_r^0 \rangle \langle u_i^0 | 1/r^3 M_{\mu}^{\vec{A}} | u_r^0 \rangle .$$

III.2. Szczegóły obliczeń numerycznych

Do obliczeń własności magnetycznych cząsteczek chemicznych użyto funkcji falowych Hartree-Focka (I.1). Orbitale molekularne przedstawione były w postaci liniowych kombinacji orbitali Gaussa. Wykonywane dotąd obliczenia własności magnetycznych potwierdziły użyteczność tych funkcji dla tego typu obliczeń²⁸.

W celu obliczenia funkcji pierwszego rzędu zakładano fun-

koję wariacyjną f_1 (I.26) w postaci wielomianu:

$$f_1 = \sum_{p/1}^L a_{p_i, \mu} g_{p, \mu} \quad (III.18)$$

gdzie $g_{p, \mu}$ są iloczynami współrzędnych kartezjańskich o odpowiedniej symetrii. Funkcje $g_{p, \mu}$ użyte w obliczeniach miały postać:

$$g_{p, \mu} = x_{\lambda} x_{\mu} x_{\nu}, x_{\lambda} x_{\mu}^2, x_{\lambda}^3, x_{\lambda} x_{\mu}^2, x_{\lambda} x_{\mu} x_{\nu}^2, x_{\lambda}^2 x_{\mu}^2, x_{\lambda}^2 x_{\mu} x_{\nu}, x_{\lambda} x_{\mu} x_{\nu}^2, x_{\lambda}^2 x_{\mu} x_{\nu}, x_{\lambda} x_{\mu} x_{\nu}^2, x_{\lambda}^3 x_{\mu}, x_{\lambda} x_{\mu}^3, x_{\lambda} x_{\mu} x_{\nu}^3, \quad (\lambda, \mu, \nu) = (1, 2, 3) \quad (III.19)$$

Obliczone składowe diagonalne dia- i paramagnetyczne części tensorów opisujących własności magnetyczne drugiego rzędu. podatności magnetycznej i stałej ekranowania magnetycznego - wzory (III.4), (III.6). Układy, dla których wykonano obliczenia, można podzielić na dwie grupy: HF, FHF⁻ i HF, HFHF. Dla grupy pierwszej niezaburzona funkcja falowa Hartree-Focka była obliczona przez Noble'a i Kortzeborna²⁹ a dla drugiej przez Dierkxena³⁰.

Orbitale atomowe były rozwijane na liniowe kombinacje orbitali skontraktowanych - liniowe kombinacje orbitali Gaussa typu $x^k y^l z^m \exp(-\mathcal{C}r_A^2)$ (prymitywnych).

Baza Noble'a i Kortzeborna zawierała jedynie orbitale prymitywne typu s ($z = k + l + m = 0$) i p ($z = 1$) na atomach fluoru i wodoru ($A = F, H$). Baza ta zawierała 19 orbitali skontraktowanych dla HF i 33 dla FHF⁻, orbitali prymitywnych było 40 i 72 odpowiednio dla HF i FHF⁻. Baza Dierkxena zawierała orbitale s i p na H i F oraz orbitale d ($z = 2$) na F. W przypadku HF orbitali skontraktowanych było 29 a prymitywnych 47, dla HFHF odpowiednio 52 i 94.

III.3 Wyniki obliczeń numerycznych

III.3a. Własności magnetyczne HF i FHF⁻. Baza wg Noble'a i Kortzeborna

Celem opisanych poniżej obliczeń było zbadanie własności magnetycznych układów z silnym wiązaniem wodorowym. Jon FHF⁻ jest nawet przykładem najsilniejszego i najkrótszego ze znanych wiązań wodorowych - energia wiązania wynosi ok. 40 kcal/mol.

Obliczenia wykonane były odpowiednio w przybliżeniu Borna-Oppenheimera - współrzędne jąder były ustalone. Wynosiły one dla HF (0,0,0) , dla F i (0,0,1.728) dla H , w przypadku FHF⁻ (0,0,0) dla F1 , (0,0,2.25), dla H i (0,0,4.50) dla F2 (w jednostkach atomowych).

Podatność magnetyczna i stała ekranowania protonu dla molekuł HF i FHF⁻ zostały obliczone za pomocą metody Karplusa i Kolкера 9,10,11 oraz rozszerzonej metody Karplusa i Kolкера (patrz rozdział II). Wyniki zawiera poniższy paragraf.

Odległości podawane są w jednostkach atomowych (a.m.). Wartości składowych tensora podatności zapisane są w p.p.m.c.g.s.; składowe tensora ekranowania magnetycznego odnoszą się do jednostek p.p.m.

HF - wyniki obliczeń wg Karplusa i Kolкера

Zgodnie z założeniami tej metody orbitale zaburzone pierwszego rzędu u_1^1 (I.26) posiadały funkcję wariacyjną f_1 o postaci (III.15), (III.16).

Początek dla potencjału wektorowego był przyjęty na protonie (H), fluorze (F), i środku gęstości elektronowej (e.c.).

Tablica I

Molekuła HF, badanie zbieżności metody Karplusa i Kolquera

χ_{xx}^p	σ_{xx}^p	N
0.12291	0.47358	1
0.28551	3.93415	2
0.28594	3.97443	3
0.28723	4.06692	4
0.33184	4.51328	5
0.33482	4.65706	6
0.34162	4.99257	7
0.34770	5.07848	8

Molekuła HF, baza Noble'a i Kortzeborna²⁹. Początek dla potencjału wektorowego był na e.c. Człony funkcji wariacyjnej (III.19) dające niezerowy układ: $y, yz, x^2y, y^3, yz^2, x^2yz, y^3z, yz^3$. N - liczba członów funkcji wariacyjnej.

Tabela I ilustruje zbieżność metody na przykładzie x-owych składowych części paramagnetycznej tensorów podatności magnetycznej χ_{xx}^p i ekranowania magnetycznego protonu σ_{xx}^p .

Analiza zbieżności, w tym wartości ekstrapolowanych metodą δ^2 Aitkена³⁶ χ_{xx}^p i σ_{xx}^p względem rosnących potęg jednomianów (III.19), wskazuje na dość dobrą zbieżność (w przypadku początku potencjału na e.c.) dla χ_{xx}^p i niezbyt dobrą dla σ_{xx}^p .

Tabela II zawiera ostateczne wyniki dla $\chi_{\mu\nu}$ i $\sigma_{\mu\nu}$ dla wszystkich trzech wyborów kalibracji. Otrzymane wyniki nie są w pełni niezmiennicze względem wyboru początku układu dla potencjału wektorowego zewnętrznego pola magnetycznego. Jednakże w porównaniu z stopniem niezmienniczości uzyskiwanym nawet w metodach typu CHF³⁷ otrzymane wyniki można uznać za zadowalające.

Najlepsze wyniki uzyskane dla początku dla potencjału wektorowego na e.c. i na F (odległość F od e.c. jest niewielka i wynosi 0.07 a.u.).

Tablica II

Molekuła HF, wyniki metody Karplusa i Kolkera

	e.c.	H	F
$\chi_{\text{x}}^{\text{P}}$	+ 0.348 + 0.398 [Ⓜ]	+ 33.423	+ 0.408
χ_{Av}	-10.461 -10.394 [Ⓜ]	-10.165	-10.470
$\sigma_{\text{xx}}^{\text{P}}$	+ 5.078 + 5.107 [Ⓜ]	-129.520	-10.317
σ_{Av}	+23.518 +23.537 [Ⓜ]	+21.692	+23.596

[Ⓜ] oznacza wielkości ekstrapolowane

Molekuła HF, baza Noble'a i Kortzeborna. Początek dla potencjału wektorowego dla e.c., H, F.

Pomimo uzyskania zbieżności i dobrej niezmienniczości wyników otrzymane rezultaty są, nawet po ekstrapolacji, odległe od wyników obliczonych metodą CHF³². Dlatego poprawienie uzyskanych wyników, przy zastosowaniu schematu opisanego w rozdziale II wydaje się być celowe.

Pomimo uzyskania zbieżności i dobrej niezmienniczości wyników, otrzymane rezultaty są, nawet po ekstrapolacji, odległe od wyników innych autorów. Dla porównania, Lipscomb³⁸ otrzymał dla całkowitej stałej ekranowania (metoda CHF) 26.45 pp., Hameka³⁹ uzyskał $\sigma_{\text{tot}} = 40.09$ ppm (w schemacie GIAO), a Ditchfield⁴⁰ obli-

czył(GIAO) = 34.2 ppm. Jako wynik eksperymentalny ⁴¹ podaje się 27.9 lub 31.3 ppm. Należy podkreślić, że trudności w otrzymaniu zgodności z metodą CHF wydają się być spowodowane wysoką symetrią rozpatrywanych układów $C_{\infty v}$ dla HF. Wysoka symetria sprawia, że zaledwie 8 z 13 członów funkcji (III.19) dają niezerowy wkład do $u_{1,x}^{1,0}$ - co może być źródłem kłopotów.

Poprawienie uzyskanych wyników wydaje się konieczne, gdyż HF będzie porównywany z jodem FHF⁻ - różnica stałych ekranowania dla tych dwu układów może być niewielka. Z drugiej strony obliczenia przedstawione w następnym paragrafie mają ilustrować przydatność metody opisanej w rozdziale II.

HF - uogólnione przybliżenie iloczynowe dla u_1^1

Zastosowano uogólnioną postać przybliżenia iloczynowego dla orbitali zaburzonych pierwszego rzędu (II.1) :

$$u_1^1 = \sum_{p/N+1}^M c_p u_p^0 + Q_M(f_1 u_1^0) \quad (\text{III.20})$$

gdzie $M = 5 + 14$ było liczbą dostępnych orbitali podstawowych i wirtualnych. Minimalizacja, dla funkcji (III.20), funkcjonału (II.8) prowadziła do osobliwości - funkcjonał zachowywał się niestabilnie przy zmianie M . Dlatego poprawkę do energii drugiego rzędu pochodzącą od ortogonalizacji obliczono perturbacyjnie (patrz koniec paragrafu (III.1)). Wyniki dla χ_{uv} i σ_{uv} zawarte są w Tabelicy III.

Tablica III

Molekuła HF, uogólnione przybliżenie iloczynowe

	H	F	e.c.
$\chi_{xx, KK}^P$	+ 33.461	+ 0.410	+ 0.349
poprawka ortogon.	-10.833	- 0.401	- 0.325
Poprawka sum.	+ 8.261	+ 0.558	+ 0.489
χ_{xx}^P	+30.889	+ 0.567	+ 0.513
χ_{xx}^d	-43.745	-11.137	+11.077
χ_{zz}^d	- 9.927	- 9.927	- 9.927
χ_{xx}	-12.856	-10.576	-10.564
χ_{Av}	-11.012	-10.536	-10.352
$\sigma_{xx, KK}^P$	-129.459	+10.828	+ 5.099
poprawka ortogon.	+ 57.751	- 9.041	- 6.314
poprawka sum.	- 40.142	+12.904	+10.737
σ_{xx}^P	-111.167	+14.693	+ 9.524
σ_{xx}^d	+140.255	+ 2.825	+ 8.437
σ_{zz}^d	+ 43.472	+43.472	+43.472
σ_{xx}	+ 28.405	+17.516	+17.959
σ_{Av}	+ 33.427	+26.168	+26.463

Jak widać uzyskuje się wyraźną poprawę wyników, zwłaszcza dla kalibracji na e.c. i F. Dla początku potencjału wektorowego na H niezmienniczość kalibracyjna uległa pewnemu pogorszeniu, jest jednak nadal zadawalająca. W zgodzie z ogólnymi przesłankami za najbardziej wiarygodne należy uznać rezultaty dla kalibracji na

e.c. ³⁴. Wyniki powyższe uzyskane zostały przy wykorzystaniu obliczonych dla HF w bazie Noble'a i Kortzeborna całek dwuelektrowych.

W mianownikach energentycznych (I.24),(III.7): $e_p - e_i - J_{pi} + K_{pi}$ zrobione przybliżenie, zastępując je przez $e_p - e_i - J_{pi}$ co jest spójne z ogólnym schematem rozsprzęgania (patrz rozdział II) i nie powinno wyraźnie pogarszać zbieżności, gdyż całki wymienne K_{pi} są na ogół znacznie mniejsze od kulombowskich J_{pi} (wiadomo, że zawsze $K_{pi} \leq J_{pi}$, patrz Załącznik 2).

Ten sam wynik dla χ_{xx}^p i σ_{xx}^p uzyskuje się, przyjmując w mianownikach energetycznych stałą wartość całki kulombowskiej: $e_p - e_i - J$, gdzie średnia wartość całki kulombowskiej J (a.u.) = 0.585. Warto podkreślić, że J praktycznie nie zależała nie tylko od wyboru χ_{xx}^p lub σ_{xx}^p ale również od początku dla potencjału wektorowego (F,e.c.,H).

Obliczenia dla jonu FHF^- przeprowadzone były w tej samej bazie Noble'a i Kortzeborna. Ponieważ jon FHF^- posiada bardzo wysoką symetrię ($D_{\infty h}$) i jądro ekranowane znajduje się w centrum symetrii, para- i diamagnetyczna część tensora $\sigma_{\mu\nu}$ nie zależą od kalibracji. Dzięki temu obliczenia $\sigma_{\mu\nu}$ i $\chi_{\mu\nu}$ mogły być przeprowadzone jedynie dla kalibracji na e.c. (pokrywającym się z protonem). Z drugiej strony traci się, istniejącą dla innych układów, możliwość optymalizacji obliczanej stałej ekranowania magnetycznego poprzez wariowanie położenia początku dla potencjału wektorowego. Jednocześnie z 13 członów funkcji (III.19) tylko 4 dają niezzerowy wkład do σ_{xx}^p i χ_{xx}^p .

FHF^- - wyniki obliczeń wg metody Karplusa i Kolkera

Użyte funkcję wariacyjną (III.15),(III.16), jednakże wkład do $f_{i,x}$ dają jedynie cztery czony:

$$f_{i,x} = a_1 yz + a_2 yz^3 + a_3 y^3z + a_4 x^2yz \quad . \quad (III.21)$$

Wyniki dla χ_{xx}^p i σ_{xx}^p zawiera Tabela IV.

Tabela IV

FHF⁻, badanie zbieżności metody Karplusa i Kolkera dla funkcji (III.21)

χ_{xx}^p	σ_{xx}^p	N
+ 89.026	- 155.601	1
+ 96.338	- 180.694	2
+ 96.377	- 180.626	3
+ 96.395	- 180.656	4
+ 96.413 [*]	- 180.647 [*]	>4

Jon FHF⁻, funkcja Noble'a i Kortzeborna²⁹. Człony funkcji wariacyjnej (III.21): yz, yz³, y³z, x³yz. Początek dla potencjału wektorowego na e.c. (H). * oznacza wielkości ekstrapolowane, N - liczba członów funkcji wariacyjnej.

Jest widoczne, że duży wkład dają jedynie jednomiany o wysokiej potędze z jon FHF⁻ leży wzdłuż osi z i niskiej potędze x i y. Celem zbadania wpływu wyższych potęg zmiennej z wykonano obliczenia z funkcją

$$f_{i,x} = a_1 yz + a_2 yz^3 + a_3 yz^5 \quad . \quad (III.22)$$

Rezultaty pokazuje Tabela V.

Tablica V

FHF⁻, badanie zbieżności dla funkcji (III.22)

χ_{xx}^p	σ_{xx}^p	N
+ 89.026	- 155.601	1
+ 96.338	- 180.693	2
+ 98.533	- 190.260	3
+ 99.473 [*]	- 197.140 [*]	>3

Jon FHF⁻, funkcja Noble'a i Kortzeborna²⁹. Początek dla potencjału wektorowego na e.c. (H). Człony funkcji wariacyjnej (III.22) yz, yz^3, yz^5 . * oznacza wielkości ekstrapolowane, N - liczba członów funkcji wariacyjnej.

Wynika stąd, że dobra zbieżność dla funkcji czteroczłonowej (Tabela IV) była pozorna. Przeciwnie, dla lepszej funkcji trójczłonowej (III.22) nie została jeszcze osiągnięta zbieżność. Została również przeprowadzona analiza zbieżności za pomocą ekstrapolacyjnej metody δ^2 Aitkena³⁶. Metoda ta daje (w przypadku ciągu zbieżnego) efekt przyspieszenia zbieżności. Ostatecznie wyniki zawiera Tabela VI.

Tablica VI

FHF⁻, metoda Karplusa i Kolкера

	funkcja czteroczłonowa	funkcja trójczłonowa
χ_{xx}^p	+ 96395	+ 98.533
	+ 96.413 [*]	+ 99.473 [*]
χ_{Av}	- 27.350	- 25.925
	- 27.338 [*]	- 25.298 [*]
σ_{xx}^p	-180.656	-190.260
	-180.647 [*]	-197.140 [*]
σ_{Av}	+ 50.896	+ 44.493
	+ 50.902 [*]	+ 39.907 [*]

* oznacza wielkości ekstrapolowane

Jon FHF⁻, funkcja Noble'a i Kortzeborna²⁹. Początek dla potencjału wektorowego na e.c. (H). <http://rcin.org.pl>

Porównanie wyników metody Karplusa i Kolkera dla stałej ekranowania protonu w HF i FHF⁻.

Konfrontacja uzyskanych wyników dla jonu FHF⁻ z eksperymentem³⁵ wykazuje dużą rozbieżność ($\sigma_{\text{exp}} = 14.8$ ppm). Z jednej strony jest to spowodowane ubogą funkcją wariacyjną, większość członów znika przez symetrię lub daje bardzo mały wkład - dla wysokich potęg x i y w jednomianach (III.19). Z drugiej strony wysoka symetria jonu i położenie ekranowania jądra w centrum symetrii powoduje całkowitą niezmienniczość $\sigma_{\lambda\lambda}^p$ i $\sigma_{\lambda\lambda}^d$. Skutkiem tego niemożliwą jest optymalizacja uzyskanych wartości σ_{xx}^p poprzez zmianę kalibracji. Nie można np. znaleźć takiego początku dla potencjału wektorowego, dla którego zeruje się σ_{xx}^p , sprawiająca o wiele więcej trudności numerycznych niż część diamagnetyczna stałej ekranowania σ_{xx}^d . Bardzo zagęszczone widmo energii orbitali wirtualnych dla jonu FHF⁻ sugeruje, że poprawka dla funkcji Karplusa i Kolkera (wzór (II.1)) może być duża, a wszelkie metody oparte na sumowaniu po stanach wzbudzonych wirtualnych - patrz wzór (I.21), powinny być słabo zbieżne.

Analiza danych eksperymentalnych budzi pewne wątpliwości. W doświadczeniu mierzono stałą ekranowania protonu w 0.6 molowym roztworze związku: $[\text{N}(\text{n} - \text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ (FHF)⁻ w rozpuszczalniku aprotycznym (w CH₃CN oraz w CH₃NO₂) względem rozpuszczonego TMS. O ile obliczenia dla izolowanej molekule HF odpowiadają eksperymentowi, przeprowadzonemu dla gazowego HF, to dla przypadku roztworu nie można już mówić o izolowanych jonach FHF⁻. Ponadto opis eksperymentu dla jonu FHF⁻ sugeruje, że zmierzono stałą ekranowania protonu nie w samym jonie FHF⁻ lecz protonu w $[\text{N}(\text{n} - \text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ (FHF)⁻³⁵.

Uogólnione przybliżenie iloczynowe dla jonu FHF^- .

W przypadku jonu FHF^- całki dwuelektronowe (bardzo czasochłonne) występujące w funkcjonale (II.8), nie były obliczane. Ponieważ całki kulombowskie J_{p_i} były dość słabo zależne od indeksów p_i , numerujących orbitale wirtualne i podstawowe, wykorzystując analogię pomiędzy HF i FHF^- (identyczna baza, podobieństwo fragmentów układów) przeniesiono średnią wartość całki reprodukującą wyniki dla HF^- , $\bar{J} = 0.585$, na przypadek jonu FHF^- . Uzyskane w ten sposób rezultaty zawarte są w Tabeli VII.

Tablica VII

FHF^- , Uogólnione przybliżenie iloczynowe

	funkcja czteroczłonowa	funkcja czteroczłonowa	
$\chi_{xx, KK}^p$	+96.395	$\sigma_{xx, KK}^p$	-180.656
poprawka ortog.	-24.996	poprawka ortog.	+ 67.701
poprawka sum.	+22.781	poprawka sum.	- 77.532
χ_{xx}^p	+94.180	σ_{xx}^p	-190.487
χ_{xx}^d	-126.74	σ_{xx}^d	+232.08
χ_{zz}^d	-21.36	σ_{zz}^d	+49.84
χ_{xx}	+32.56	σ_{xx}	+42.353
$\chi_{\Delta v}$	-28.63	$\sigma_{\Delta v}$	+44.845

Jon FHF^- , funkcja Noble'a i Kortzeborna ²³.

Początek dla potencjału wektorowego na e.c. (H).

Uzyskane wyniki (w Tab. VII) są jeszcze odległe od eksperymentu. Przyczyny rozbieżności z eksperymentem zostały już omówione w poprzednim paragrafie. Należy dodać, że dokładne obliczenie całek dwuelektronowych w funkcjonale (II.8) nie powinno zmienić ogólnego

obrazu. Można bowiem oszacować średnią wartość całki dwuelektronowej, dla której różnica stałych ekranowania protonu w HF i w FHF⁻ ma dobry znak - jest ona blisko dwukrotnie większa od wartości średniej dla HF - ze względu na podobny charakter tych układów jest bardzo mało prawdopodobne wystąpienie dużej różnicy pomiędzy wartościami średnimi całek kulombowskich.

W przypadku molekuly HF uzyskany wynik można uznać za miarodajny dla schematu uogólnionego przybliżenia iloczynowego. Przypadek jonu FHF⁻ być może wymaga uwzględnienia członów sprzęgających występujących w metodzie CHF. Wydaje się bowiem, że trudno jest poprawić wartość obliczonej stałej ekranowania np. przez rozszerzenie postaci funkcji wariacyjnej. Rozbieżność z doświadczeniem może być spowodowana, jak się wydaje, uzyskaniem wyniku eksperymentalnego nie dla jonu izolowanego FHF⁻ lecz dla układu (FHF⁻) [N(n - C₄H₉)₄]⁺.

III.3b. Własności magnetyczne HF i (HF)₂. Baza według Dierckse

Podane tu wyniki dla własności magnetycznych molekuł HF i HFHF uzyskane zostały w oparciu o funkcje Dierckse³⁰. Współrzędne atomów dimeru (HF)(HF) = (H1F1)(H2F2) wynosiły: H1 (1.11, 0.00, -1.33), F1 (0.00, 0.00, 0.00), H2 (0.00, 0.00, 3.77), F2 (0.00, 0.00, 5.50). Molekuła HF posiadała współrzędne identyczne z H2F2.

Należy podkreślić istotne różnice pomiędzy bazą Dierckse dla HF i HFHF oraz bazą Noble'a i Kortzeborna dla HF, FHF⁻. Baza Dierckse zawierała orbitale d na atomach F, zwiększając znacznie gęstość funkcji falowej.

HF - wyniki obliczeń wg metody Karplusa i Kolkera

Obliczenia wykonywane były w tym samym systemie jak dla HF w bazie Noble'a i Kortzeborna (patrz podrozdział III.3a). Wyniki są zawarte w Tabeli VIII. Porównanie tych wyników z wynikami

dla bazy Noble'a i Kortzeborna wskazuje na polepszenie się wyników przy przechodzeniu do lepszej bazy Dierckseana. Jednakże rezultaty te są jeszcze dosyć odległe od wyników metody CHF³². Podjęte więc próbę polepszenia wyników za pomocą metody opisaną w rozdziale II.

Tablica VIII

Molekuła HF, Metoda Karplusa i Kolquera

	e.c.	H	F
χ_{xx}^p	0.426	32.803	0.494
χ_{Av}	0.284	21.869	0.329
σ_{xx}^p	3.94	-128.77	11.56
σ_{Av}	2.63	-85.84	7.706

Molekuła HF, baza Dierckseana³⁰.

Człony funkcji wariacyjnej (III.15):

$$y, yz, x^2y, y^3, yz^2, x^2yz, y^3z, yz^3.$$

HF - wyniki obliczeń wg uogólnionego przybliżenia iloczynowego

Zastosowano uogólnioną postać przybliżenia iloczynowego dla orbitali zaburzonych pierwszego rzędu (III.17), gdzie $M = 5 + 24$ było liczbą dostępnych orbitali podstawowych i wirtualnych. Otrzymane wyniki znajdują się w Tabeli IX.

Widoczna jest poprawa uzyskanych wyników w stosunku do obliczeń wg metody Karplusa i Kolquera, punktem odniesienia są wyniki obliczeń CHF³².

Tablica IX

Molekuła HF, Uogólnione przybliżenie iloczynowe

	e.c.		e.c.
$\chi_{xx, KK}^p$	0.426	$\sigma_{xx, KK}^p$	3.94
popr. ortog.	-0.461	popr, ortog.	-4.948
popr. sum.	0.813	popr. sum.	11.352
χ_{xx}^p	0.778	σ_{xx}^p	10.334
χ_{xx}^d	-11.330	σ_{xx}^d	10.354
χ_{zz}^d	-10.047	σ_{zz}^d	43.808
χ_{xx}	-10.552	σ_{xx}	20.698
χ_{Av}	-10.487	σ_{Av}	28.401
<hr/>			
$\bar{J} = 0.585$			
<hr/>			

Molekuła HF , baza Dierckse³⁰ .

Funkcja wariacyjna 8-członowa.

HF - wyniki obliczeń wg metody Karplusa i Kolkera

W przypadku HFHF wykonano jedynie obliczenia wg schematu Karplusa i Kolkera, gdyż ze względu na niską symetrię HFHF (C_s) można się spodziewać dobrej zbieżności w ramach funkcji wariacyjnej (III.15), (III.16).

W obliczeniach początek dla potencjału wektorowego był przyjęty na e.c. (znajdującym się w pobliżu ekranowanego protonu) oraz na fluorze pochodzącym z molekuły HF - donora protonu. Wyniki znajdują się w Tablicy X i XI.

Tablica X

HFHF, Badanie zbieżności dla funkcji (III.19), metoda Karplusa i Kolkera

χ_{xx}^p	σ_{xx}^p	N
198.249	-192.940	3
198.378	-194.051	7
201.004	-201.186	10
201.041	-201.262	11
201.311	-202.008	14

Początek dla potencjału wektorowego na e.c.

Molekuła HFHF, funkcja Diercksa ³⁰.

N - liczba członów funkcji wariacyjnej.

Tablica XI

HFHF, Metoda Karplusa i Kolkera

	e.c.	F
χ_{xx}^p	201.311	371.512
χ_{yy}^p	202.650	374.505
χ_{zz}^p	21.665	23.780
χ_p^p	134.726	248.751
χ_{Av}^d	-155.012	-267.173
χ_{tot}	-20.286	-18.421
σ_{xx}^p	-202.008	-84.544
σ_{yy}^p	-201.894	-84.751
σ_{zz}^p	-0.010	-0.016
σ^p	-134.637	-56.437

Tabela XI (c.d.)

σ_{Av}^d	160.186	83.508
σ_{tot}	25.549	27.071

Molekuła HFHF, funkcja Diercksena ³⁰.

III.4a. HF, HFHF

Stosując schemat Karplusa i Kolquera dla HF i HFHF nie uzyskano zmniejszenia się stałej ekranowania (przy przejściu od HF do HFHF) jak to przewiduje eksperyment. Dopiero poprawienie uzyskanych rezultatów za pomocą rozszerzonego schematu przybliżenia iloczynowego (rozdział II) dla HF pozwoliło na uzyskanie jakościowej zgodności z eksperymentem. Ewentualne zastosowanie tego schematu dla HFHF (zamiast zwykłej metody Karplusa i Kolquera) powinno, jak to nastąpiło w przypadku HF i FHF⁻, poprawić zgodność z przewidywaniami eksperymentalnymi.

III.4b. HF, FHF⁻

Dla tych dwóch układów nie uzyskano zgodności z eksperymentem - przy przejściu od HF do FHF⁻ przewidywano, na podstawie obliczeń wzrost stałej ekranowania protonu, co nie jest zgodne z eksperymentem. Analiza przypuszczalnych przyczyn tej rozbieżności znajduje się pod koniec paragrafu III.3a.

III.4c. Wnioski ogólne

W przypadku układów nieliniowych takich jak H₂O, (H₂O)₂, metoda Karplusa i Kolquera dawała dobre rezultaty, przewidując zgodny z eksperymentem kierunek zmian stałej ekranowania protonu przy przejściu od H₂O do (H₂O)₂ ^{26,27}. W przypadku molekuł liniowych schemat Karplusa i Kolquera nie daje tak zadowalających rezultatów.

Na przykład, dla molekuły HF metoda Karplusa i Kolquera daje wynik odległy od rezultatów metody CHF nawet dla lepszej bazy

Diercksen. Wprowadzenie uogólnionego przybliżenia iloczynowego²⁵ pozwoliło na znaczne poprawienie zgodności z wynikami metody CHF. Można przypuszczać, że w przypadku molekuł liniowych schemat Karplusa i Kolkera może okazać się zbyt mało dokładny (jak to zostało zaobserwowane na przykładzie HF i FHF⁻) i zastosowanie np. uogólnionego przybliżenia iloczynowego może być pożądane. Rzeczywiście, przejście od HF do dimeru (HF)₂ (dla stałej ekranowania protonu zaangażowanego w wiązanie wodorowe) było jakościowo dobrze opisywane w ramach tego schematu, podczas gdy metoda Karplusa i Kolkera dawała wynik jakościowo niezgodny z eksperymentem.

Przypadek ekranowania protonu w centrum symetrii wymaga użycia funkcji wariacyjnej innego typu niż (III.19). Powinna to być, jak się wydaje, funkcja typu (III.22), z wysokimi potęgami współrzędnej, na której leży molekula. Zwykła metoda Karplusa i Kolkera może w tym ostatnim przypadku (zwłaszcza dla jonów ujemnych - o rozmytym widmie energii dla orbitali wirtualnych) nie doprowadzić do zgodności z eksperymentem lub wynikami metody CHF.

W rozdziałach I, II, III niejednokrotnie powoływano się na wyniki własne, umieszczone w Załącznikach, mając na względzie wygodę czytającego. W związku z tym podamy krótkie omówienie ich treści.

W Załączniku 1 zostały zbadane własności widma operatora Hartree-Focka. Zostało podane uzasadnienie odmiennego charakteru widma energii orbitali podstawowych i wirtualnych. Fakt ten wyjaśniał wolną zbieżność metody Dalgarno (patrz I.23) i znacznie lepszą zbieżność w przypadku wariantu metody UCHF-b' (wzór (I.24)). W Załączniku 2 podane zostały pewne nierówności dla całek dwuelektrowych, mające implikacje dla schematów rozsprzęgania (rozdział II) Załącznik 3 został poświęcony wyjaśnieniu i omówieniu pełnej niezmienniczości dia- i paramagnetycznej części tensora ekranowania magnetycznego, występującej dla układów spełniających pewne kry-

teria symetrii (np. dla jonu FHF^- , Rozdział III) .

Załącznik 1. Własności operatora Hartree-Focka

Z1.1. Orbitale wirtualne w metodzie Hartree-Focka

Hamiltonian atomu $2N$ -elektronowego ma postać:

$$H(1, \dots, 2N) = -1/2 \sum_{i=1}^{2N} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{2N} Z/r_i + \sum_{i>j}^{2N} \sum_{j=1}^{2N} 1/r_{ij}, \quad (Z1.1)$$

gdzie Z jest ładunkiem jądra. Założenie $2N$ -elektronowej funkcji falowej w postaci wyznacznika Slatera (I.1) prowadzi poprzez zasadę minimum całkowitej energii (I.2) do problemu jednoelektronowego (wzory (I.3), (I.4)) Hartree-Focka.

Widmo operatora Hartree-Focka powinno przypominać widmo elektronu poruszającego się w polu jądra o ładunku Z ekranowanego przez $2N - 1$ elektronów⁴². Dla atomu helu, na przykład, asymptotyczne zachowanie się hamiltonianu przy $r_1 \rightarrow +\infty$ w obszarze $r_2 \ll r_1$ może być otrzymane z hamiltonianu całkowitego po wykonaniu przejścia granicznego:

$$H(1, 2) = -1/2 \nabla_1^2 - 1/2 \nabla_2^2 - 2/r_1 - 2/r_2 + 1/r_{12} \xrightarrow[r_1 \rightarrow \infty]{r_2 \ll r_1} \rightarrow (-1/2 \nabla_1^2 - 1/r_1) + (-1/2 \nabla_2^2 - 2/r_2). \quad (Z1.2)$$

Widać podobieństwo wysoko wzbudzonych stanów elektronu 1 do stanów atomu wodoru, co odpowiada pełnemu ekranowaniu jądra przez elektron 2.

Operator Hartree-Focka $F(1)$ nie posiada jednak takiej charakterystyki. Pokazano, że potencjał w operatorze $F(1)$ dla orbitali wirtualnych odpowiada oddziaływaniu elektronu x $2N$ elektronami

a nie z $2N - 1$ ¹⁸. Objawia się to dodatnimi energiami orbitalnymi często wszystkich orbitali wirtualnych²¹. Fizycznie odpowiada to występowaniu stanów wirtualnych w widmie ciągłym. Wynika stąd, że wirtualne orbitale Hartree-Focka nie mają głębszego sensu fizycznego gdyż nie posiadają dobrej asymptotyki w nieskończoność - ci⁴³

Z drugiej strony orbitale Hartree-Focka wykorzystywane są często do konstrukcji wieloelektronowych funkcji falowych (np. w metodzie mieszania konfiguracji - CI) lub też do formalnego rozwiązywania zaburzonego problemu Hartree-Focka.

W Załączniku tym zbadamy własności widma operatora Hartree-Focka atomu N -elektronowego:

$$F(1) = -1/2 \nabla_1^2 - Z/r_1 + \sum_j^N \int dv_2 \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(r_2) \varphi_j^*(r_2) - \sum_j^N \delta(m_{s1}, m_{sj}) \int dv_2 \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(r_2) \varphi_j(r_1) P_{12}, \quad (Z1.3a)$$

φ_j są rozwiązaniami problemu własnego Hartree-Focka (spinorbitalami);

$$F(1) \varphi_i(1) = e_i \varphi_i(1). \quad (Z1.3b)$$

Zdefiniujemy teraz formalny operator Hartree-Focka dla atomu wodoru²⁰:

$$\begin{aligned} \tilde{F}(1) &= -1/2 \nabla_1^2 + U(1) = -1/2 \nabla_1^2 - 1/r_1 + J(1) - K(1) \\ J(1) &= \int 1s(2) 1s(2)/r_{12} dv_2 = \frac{1}{r_1} - e^{-2r_1} (1/r_1 + 1) \\ K(1) &= \int 1s(1) 1s(2)/r_{12} dv_2 P_{12}. \end{aligned} \quad (Z1.4a)$$

$$\tilde{F}(1) \Psi_{nlm}^{nlm}(1) = \epsilon_{nl} \Psi_{nlm}^{nlm}(1)$$

$$\Psi_{100}^{100} = 1s = 2e^{-r} Y_{00}, \quad \epsilon_{10} = -1/2 \quad (Z1.4b)$$

Operator $\tilde{F}(1)$ posiada stan podstawowy identyczny ze stanem podstawowym operatora Hamiltona dla atomu wodoru $(-1/2 \nabla_1^2 - 1/r_1)$ funkcją stanu podstawowego jest $2 \exp(-r) Y_{00}$ a energią własną $(-1/2)$.

Operator $\tilde{F}(1)$ jest sferycznie symetryczny (zależy jedynie od $|\vec{r}_1|$, $|\vec{r}_2|$ i kąta między \vec{r}_1 i \vec{r}_2) - można więc dokonać rozdzielania zmiennych. Dokonując podstawienia:

$$\psi_{nlm}(r) = \frac{1}{r} u_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (Z1.5)$$

w równaniu (Z1.46) otrzymujemy następujące równanie radialne: 44

$$\begin{aligned}
 u_{nl}''(r_1) - \frac{l(l+1)}{r_1^2} u_{nl}(r_1) + (2e_{nl} - 2V_C)u_{nl} \\
 + 2 \frac{1}{2l+1} 4 \int_0^\infty r_2 e^{-r_2} u_{nl}(r_2) \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} dr_2 r_1 e^{-r_1} , \\
 V_C = -\frac{1}{r_1} + 4 \int_0^\infty e^{-r_2} e^{-r_2} \frac{1}{r_2} dr_2 = \\
 = \left(-\frac{1}{r_1} + 1 \right) , \tag{Z1.6}
 \end{aligned}$$

W celu badania rozwiązań równania (Z1.6) wprowadzimy następujące twierdzenie

Twierdzenie 1. Warunkiem koniecznym na istnienie n_1 stanów związanych (dla danego l) równania

$$u_{nl}'' + (k^2 - V)u_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} u_{nl} = 0 \tag{Z1.7}$$

jest zachodzenie nierówności:

$$\int_0^\infty |V| r dr > n_1(2l+1) , \tag{Z1.8}$$

gdzie stanami związanymi nazywamy rozwiązania równania (Z1.6) spełniające warunki

$$\int_0^\infty |u_{nl}|^2 dr < \infty , k^2 < 0 .$$

Zajmiemy się najpierw przypadkiem rozwiązań o symetrii sferycznej ($l = 0, m = 0$).

Przed rozdzielaniem zmiennych wytniemy z równania (Z1.46) tan podstawowy, oczywiście wiążący, 1s. W tym celu tworzymy

nowe równanie:

$$(\tilde{F}(1) + 1/2 |1s\rangle\langle 1s|) \chi_{nlm}(1) = E_{nl} \chi_{nlm}(1), \quad (Z1.9)$$

które posiada wszystkie stany związane równania (Z1.6), o ile istnieją, oraz stan niewiązący $1s$ o energii $E = 0$. Dokonując teraz rozdzielania zmiennych za pomocą podstawienia (Z1.5):

$\Psi_{noo} = \frac{1}{r} u_{no} Y_{00}$, otrzymujemy następujące równanie radialne dla funkcji u_{no} :

$$u_{no}''(r) + \left[k^2 - V(r) - \int_0^{\infty} V(r,r') dr' P_{rr'} \right] u_{no}(r) = 0,$$

$$V(r,r') = 8rr' e^{-r} e^{-r'} / r_0 - 4rr' e^{-r} e^{-r'}. \quad (Z1.10)$$

Tworzymy teraz potencjał $U(r)$:

$$U(r) = \begin{cases} \int_0^{\infty} V(r,r') dr' P_{rr'} & , r \leq 2 \\ 0 & , r > 2. \end{cases} \quad (Z1.11)$$

Widać, że potencjał $[V(r) + U(r)]$ jest potencjałem silniej wiążącym od potencjału $[V(r) + \int_0^{\infty} V(r,r') dr P_{rr'}]$, występującym w (Z1.10). Korzystamy teraz z Twierdzenia 1, obliczając w tym celu całkę: $\int_0^{\infty} [V(r) + U(r)] r dr \cong 1.3 < 2$.

Na podstawie tego wyniku i stwierdzenia, że potencjał silniej wiążący ma nie mniej stanów związanych od potencjału słabiej wiążącego⁴³, wyciągamy wniosek, że równanie (Z1.6) posiada tylko jeden stan^{związany} o symetrii sferycznej.

Pozostaje jeszcze do rozpatrzenia przypadek rozwiązań o symetrii niesferycznej ($l \neq 0$ lub $m \neq 0$).

Ponieważ $\frac{r_m}{r_{m+1}} \leq \frac{1}{r_1}$, $\frac{1}{2l+1} \leq 1$, operator wymienny jest największym dla przypadku $l = m = 0$. Dodatkowe pojawia się dla $l \neq 0$ człon odpychający w równaniu (Z1.6). Z powyższych uwag wynika, że dla stanów o symetrii niesferycznej potencjał równania (Z1.4b) jest słabiej przyciągający niż dla stanów o symetrii sferycznej (W Załączniku 2 pokazano, że operator wymienny jest operatorem dodatnim $K(1) \geq 0$).

Tak więc formalny operator Hartree-Focka dla stanu wodoru (Z1.4a) ma tylko 1 stan związany $1s$, wszystkie rozwiązania wzbudzone tego równania posiadają dodatnie energie własne ($E_{nl} > 0$).

Przejdziemy teraz do ogólnego badania operatora Hartree-Focka dla atomu. W tym celu posłużymy się następującym twierdzeniem⁴⁵.

Twierdzenie 2. Jeżeli hamiltonian danego układu ma postać $H(\vec{r}) = -\nabla^2 + V(\vec{r})$ i jeżeli $V(\vec{r}) \rightarrow 0$ przy $r = |\vec{r}| \rightarrow +\infty$, przy czym $V(\vec{r}) = O\left(\frac{1}{r^{2+\epsilon}}\right)$, $\epsilon > 0$, to może istnieć tylko skończona liczba ujemnych, dyskretnych i o skończonej krotności wartości własnych.

Wykażemy, że $V(\vec{r})$ dla potencjału Hartree-Focka dąży do zera przy $r \rightarrow +\infty$ szybciej niż $1/r^2$, co implikuje istnienie co najwyżej skończonej liczby stanów wzbudzonych wiążących.

Pamiętając, że dla stanów o energii ujemnej funkcja falowa maleje w nieskończoność wykładniczo, można, rozwijając r_{12}^{-1} na szereg funkcji sferycznych Y_{lm} , łatwo wykazać, że

$$J(1) = \int \frac{1}{r_{12}} \varphi^*(2) \varphi(2) dv_2 = \int \frac{1}{r_1} \varphi^*(2) \varphi(2) dv_2 (1/4\pi) + \dots$$

$$\xrightarrow{r_1 \rightarrow \infty} 1/r_1 + [\text{człony wyższego rzędu niż } 1/r_1^2]. \quad (\text{Z1.12})$$

Zauważamy, że operator wymienny $K(1)$:

$$K(1) = \int \frac{1}{r_{12}} \varphi(1) \varphi^*(2) dv_2 P_{12} \quad (21.13)$$

działający na orbital wirtualny φ_v ma następującą asymptotykę:

$$K(1) \varphi_v(1) = \int \varphi(2) \varphi_v(2) / r_{12} dv_2 \varphi(1) \xrightarrow{r_1} \exp[-(\mathcal{J} - \mathcal{J}_v) r_1] * \left(\int \varphi(2) \varphi_v(2) / r_{12} dv_2 \right) \varphi_v(1) \quad (21.14)$$

przy założeniu wykładniczego spadku dla orbitalu wiążącego:

$$\varphi(1) \xrightarrow{r_1} \exp(-\mathcal{J} r_1) \quad \text{i dla orbitalu wirtualnego}$$

$$\varphi_v(1) \xrightarrow{r_1} \exp(-\mathcal{J}_v r_1). \quad \text{Takie zachowanie się asymptotyczne}$$

stanów o energii ujemnej jest dobrze znane⁴³, wiadomo też, że orbital wirtualny musi maleć wolniej niż obsadzony⁴⁶ - w skrajnym przypadku przynależności orbitalu wirtualnego do widma ciągłego nie musi on zniknąć w nieskończoności ($\mathcal{J}_v = 0$)⁴³. Tak więc w (21.14) $\mathcal{J} > \mathcal{J}_v \geq 0$, z czego wynika wykładniczy spadek operatora wymiennego $K(1)$ dla orbitali wirtualnych.

Stosując teraz Twierdzenie 2 dochodzimy łatwo do wniosku, że operator Hartree-Focka dla atomu $2N$ elektronowego, dla którego:

$$V(1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_{k/1}^N \left[2J_k(1) - K_k(1) \right] \quad (21.15)$$

może mieć co najwyżej skończoną liczbę dyskretnych, ujemnych i o skończonej krotności wartości własnych.

1.2. Analiza własności potencjału Hartree-Focka i pseudopotencjałów

Z dyskusji w punkcie (1.1) wynika, że własność operatora Hartree-Focka posiadania co najwyżej skończonej liczby dyskretnych stanów o energii ujemnej wynika z faktu, że operator $J(1)$ posiada jako człon wiodący dla dużych r_1 - $(1/r_1)$, który znosi

się z członem $(-1/r_1)$ pochodzącym z innej części potencjału $V(1)$, tak że całkowity potencjał maleje szybciej niż $(1/r^2)$.

W związku z faktem, że operator Hartree-Focka prawie nigdy nie posiada dla atomów stanów wzbudzonych wiążących nie jest on dobrym punktem startowym do prowadzenia rachunku zaburzeń. Operator $H^0(1,2) = F(1) + F(2)$ nie ma własności asymptotycznych hamiltonianu atomu helu $H(1,2)$ (wzór (Z1.2)), który ma przybliżyć - nie posiada nieskończonej liczby związanych stanów wzbudzonych, które posiada atom helu 2^4 .

Próbuje się więc niekiedy zastępować w operatorze $H^0(1,2)$ operator Hartree-Focka $F(1)$ przez operator $\tilde{F}(1)$ ⁴²:

$$\tilde{F}(1) = F(1) + (P\Omega P)(1), \quad P = 1 - \sum_{k/1}^N |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|, \quad (Z1.16)$$

posiadający te same co $F(1)$ funkcje własne w widmie stanów obsadzonych (orbitale φ_k), lecz posiadający funkcje własne stanów wirtualnych zbliżone do stanów elektronu w polu jądra o ładunku Z , ekranowanego przez $2N - 1$ elektronów. Operator $\tilde{H}^0 = \tilde{F}(1) + \tilde{F}(2)$ stanowiłby lepszy punkt startowy do rachunku zaburzeń niż operator H^0 .

Z dyskusji własności asymptotycznych operatora Hamiltona atomu wielkoelektronowego (np. atomu helu (Z1.2)) i własności operatora $F(1)$ wynika, że pseudopotencjał $\Omega(1)$ winien mieć następujące własności asymptotyczne:

$$\Omega(1) \xrightarrow{r_1 \rightarrow \infty} 1/r^2 - \varepsilon, \quad \varepsilon > 0$$

oraz

$$\int_0^{\infty} |\Omega(r)| r dr = +\infty. \quad (Z1.17)$$

Inne własności, które pseudopotencjał powinien posiadać są

dyskutowane przez Silverstone'a⁴².

Z drugiej strony istnieje tendencja do zastępowania operatora Hartree-Focka przez operator prostszy, w którym nielokalny operator wymienny $K(1)$ jest przybliżony przez pewien operator lokalny⁴⁷. Takim typowym pseudopotencjałem, wprowadzonym przez Slatera⁴⁸ jest potencjał kształtu:

$$V_{KS} = - 6 \left[\frac{2}{45\pi} \rho \right]^{1/3} ,$$

gdzie ρ jest gęstością elektronową . (Z1.18)

Szereg autorów wysuwało przypuszczenie, że pseudopotencjał, mający zastępować w operatorze Hartree-Focka operator wymienny powinien mieć postać⁴⁹.

$$V_K = \alpha V_{KS} , \text{ gdzie } \alpha \leq 1 . \quad (Z1.19)$$

Kształt potencjału V_{KS} został zaproponowany na podstawie modelu gazu elektronowego, podlegającego statystyce Fermi'ego. Teoria ta nie daje jednak jednoznacznej odpowiedzi co do wyboru stałej α : Stwierdzono, że wartość α powinna należeć do przedziału $(2/3, 1)$ ⁴⁷.

Dokładna znajomość potencjału wymiennego dla formalnego problemu Hartree-Focka oraz łatwość obliczenia potencjału V_{KS} dla $\rho = 1s1s$, umożliwia próbę wyznaczenia stałej α w wzorze (Z1.19) dla przypadku operatora Hartree-Focka (Z1.4).

W tym celu zażądamy spełnienia następującej równości:

$$\int_0^{\infty} |V_K \alpha(r)| r dr = \int_0^{\infty} |K_R(r)| r dr , \quad (Z1.20)$$

gdzie K_R jest operatorem wymiennym dla równania radialnego Hartree-Focka (patrz wzór (Z1.4b)) .

Spełnienie równości (Z1.20) przez potencjał K_R oraz V_{Kc} oznacza, że w podobny sposób wpływają na ~~rodzaje~~ operatora $F(1)$ (Z1.4), co wynika z Twierdzenia 1.

Kryterium (Z1.20) ma charakter jedynie globalny, pozwala jednak na wyznaczenie stałej \mathcal{L} w wzorze (Z1.19). Wykonując całkowania w wzorze (Z1.20) otrzymujemy:

$$\mathcal{L} \cong 1.04.$$

(Z1.24)

Załącznik 2. Nierówności dla całek dwuelektronowych

2.1. Całki dwuelektronowe jako iloczyny skalarne

Pokażemy, że całki dwuelektronowe:

$$\begin{aligned} \iint a^*(1)b(1)r_{12}^{-1} c^*(2) d(2) dv_1 dv_2 = \\ = \iint \Omega_{ab}^*(1)r_{12}^{-1} \Omega_{cd}(d)dv_1 dv_2 = [\Omega_{ab} | \Omega_{cd}] \end{aligned} \quad (Z2.1)$$

mogą być interpretowane jako iloczyny skalarne rozkładów jednoelektronowych Ω_{ab} i Ω_{cd} . Widać, że forma zdefiniowana wyżej $[\Omega_{ab} | \Omega_{cd}]$ może być zapisana w postaci następującej:¹⁴

$$\langle f | g \rangle = \iint f^*(1) K(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) g(2) dv_1 dv_2 ,$$

$K(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = K^*(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$, f, g są całkowne z kwadratem, funkcja h , gdzie $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f^*(1) K(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) g(2)$, jest całkowna, $\iint f^*(1) K(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) g(2) dv_1 dv_2 = \int Ff^*(\vec{s}) FK(\vec{s}) Fg(\vec{s}) dv$, transformata Fouriera jądra K jest dodatnia:

$$(FK)(\vec{s}) > 0 . \quad (Z2.2)$$

Łatwo dowieść teraz, że forma $\langle f | g \rangle$ ma wszystkie własności iloczynu skalarnego:⁵¹

(i) $\langle f | c_1 g_1 + c_2 g_2 \rangle = c_1 \langle f | g_1 \rangle + c_2 \langle f | g_2 \rangle$, c_1, c_2 są liczbami zespolonymi

$$(ii) \langle f | g \rangle = \langle g | f \rangle^*$$

(iii) $\langle f | f \rangle \geq 0$, $\langle f | f \rangle = 0$ wtedy i tylko wtedy, jeżeli $f = 0$.

Warunki (i) oraz (ii) są oczywiste, warunek (iii) wynika z następującego ciągu równoważności: ⁵²

$$\int (Pf)^{\#}(Pf)(PK)dv = 0 \Leftrightarrow \int (Pf)^{\#}(Pf)dv = 0 \Leftrightarrow \int f^{\#}f dv = 0 \Leftrightarrow f = 0 . \quad (Z2.4)$$

Widoczne jest, że całki dwuelektronowe (Z2.1) są iloczynami skalarnymi rozkładów jednoelektronowych Ω_{ab} i Ω_{cd} ^{53, 14}.

Jest rzeczą oczywistą, że całki dwuelektronowe (Z2.1), zapisane w dualnej postaci:

$$\iint a^{\#}(1)c^{\#}(2)r_{12}^{-1} b(1)d(2)dv_1dv_2 = \iint \tilde{\Omega}_{ab}^{\#}(1,2)r_{12}^{-1} \tilde{\Omega}_{bd}(1,2)dv_1dv_2 = (\tilde{\Omega}_{ac} | \tilde{\Omega}_{bd}) \quad (Z2.5)$$

są iloczynami skalarnymi rozkładów dwuelektronowych $\tilde{\Omega}_{ac}$ oraz $\tilde{\Omega}_{bd}$ ⁵⁴.

Dysponujemy więc interpretacją całek dwuelektronowych, zapisanych w postaci (Z2.1) lub (Z2.5) jako iloczynów skalarnych rozkładów jedno- lub dwuelektronowych ($\Omega_{ab}(1)$ i $\Omega_{cd}(1)$ lub $\tilde{\Omega}_{ac}(1,2)$ i $\tilde{\Omega}_{bd}(1,2)$).

2.2. Nierówności Schwarz'a i trójkąta dla całek dwuelektronowych

Iloczyn skalarny $\langle f|g \rangle$ ⁵⁵ spełnia dwie podstawowe nierówności - nierówność Schwarz'a

$$|\langle f|g \rangle|^2 \leq \langle f|f \rangle \langle g|g \rangle \quad (Z2.6)$$

oraz nierówność trójkąta

$$\langle f + g|f + g \rangle^{1/2} \leq \langle f|f \rangle^{1/2} + \langle g|g \rangle^{1/2} . \quad (Z2.7)$$

Z nierówności (Z2.6) oraz elementarnej własności średniej arytmetycznej i średniej geometrycznej wynika nierówność:

$$|\langle f | g \rangle| = 1/2(\langle f | f \rangle + \langle g | g \rangle) . \quad (Z2.8)$$

Zapisując całki dwuelektronowe w postaci (Z2.1) lub (Z2.5) uzyskujemy odpowiednie nierówności dla całek dwuelektronowych po podstawieniu w nierównościach (Z2.6), (Z2.7), (Z2.8) w miejsce funkcji f i g :

$$f = \Omega_{ab} , g = \Omega_{cd} ,$$

lub

$$f = \tilde{\Omega}_{ac} , g = \tilde{\Omega}_{bd} . \quad (Z2.9)$$

Można zauważyć, że całka wymienna K_{1j} :

$$K_{1j} = \iint \overline{i(1) \bar{j}(1)(1/r_{12}) i(2) \bar{j}(2)} dv_1 dv_2 , \quad (Z2.10)$$

posiada oczywistą, wobec (Z2.3), własność

$$K_{1j} \geq 0 . \quad (Z2.11)$$

Całka kulombowska

$$J_{1j} = \iint \overline{i(1) j(2)(1/r_{12}) i(1) j(2)} dv_1 dv_2 \quad (Z2.12)$$

spełnia na mocy (Z2.6), (Z2.5) nierówność:

$$K_{1j} = \iint \overline{i(1) \bar{i}(2)(1/r_{12}) j(1) \bar{j}(2)} dv_1 dv_2 \leq J_{1j} . \quad (Z2.13)$$

Nierówności te były wyprowadzane w oparciu o argumenty o charakterze fizycznym. Opierając się na nierównościach (Z2.11) i (Z2.13)

Power and Pitzer wyprowadzili szereg nierówności wynikających bezpośrednio z (Z2.6) i (Z2.1) lub (Z2.5) ^{56,50}

2.3. Przykłady zastosowań

Z nierówności (Z2.13) wynika, że metoda UCHF zdefiniowana wzorem (I.24) winna być lepiej zbieżna od metody Dalgarno (I.23), która jest na ogół słabo zbieżna. Innym wnioskiem płynącym z (Z2.13) może być relacja pomiędzy funkcjonalami metody Dalgarno (funkcjonał ten można formalnie otrzymać z funkcjonału metody CHF pomijając \sum_j w (I.14)) i metody UCHF-b (wzór (I.17)):

$$\begin{aligned} J_{\text{UCHF-b}} [u_k^1] &= J_c [u_k^1] + \langle u_k^1 u_k^0 | G_{12} | u_k^0 u_k^1 \rangle + \\ &+ \langle u_k^1 u_k^1 | G_{12} | u_k^0 u_k^0 \rangle = J_c [u_k^1] + \\ &+ \langle u_k^1 u_k^0 | u_k^1 u_k^0 \rangle - \langle u_k^1 u_k^1 | u_k^0 u_k^0 \rangle, \end{aligned} \quad (22.14)$$

gdzie J_c jest funkcjonalem Dalgarno a funkcje własne niezaburzonego operatora Hartree-Focka są rzeczywiste. Czyli, na mocy (Z2.13),

$$J_{\text{UCHF-b}} [u_k^1] \leq J_c [u_k^1], \quad (22.15)$$

co potwierdzają wyniki numeryczne. ⁴

W trakcie stopniowego rozsprzęgania funkcjonału J_{CHF} (I.14) pomijane były pewne całki dwuelektronowe. W oparciu o wyprowadzone powyżej nierówności można pokazać, że pomijane całki są, w pewnym sensie, niewielkie.

Na przykład przejście od $J_{\text{UCHF-b}} [u_i^1, a]$ (wzór (II.3)):

$$J_{\text{UCHF-b}} [u_i^1, a] = \sum_r^M c_{ir}^* c_{ir} (e_i^0 - e_i^0) +$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{r,s}^M \left[c_{ir}^* c_{is} \langle u_r^0 u_i^0 | G_{12} | u_1^0 u_s^0 \rangle + c_{ir}^* c_{is} \langle u_r^0 u_s^0 | G_{12} | u_1^0 u_i^0 \rangle \right] + \\
 & + \sum_r^M \left[c_{ir}^* \langle u_r^0 | h^1 - e_1^1 | u_i^0 \rangle + c_{ir} \langle u_i^0 | h^1 - e_1^1 | u_r^0 \rangle \right], \quad (Z2.16)
 \end{aligned}$$

do $J_a[u_i^1, a]$ (wzór (II.6)) jest usprawiedliwione nierównością (patrz (Z2.8), (Z2.6)):

$$\begin{aligned}
 |\langle u_r^0 u_i^0 | u_i^0 u_s^0 \rangle| & \leq (\langle u_r^0 u_i^0 | u_r^0 u_i^0 \rangle + \langle u_i^0 u_s^0 | u_i^0 u_s^0 \rangle) / 2 \leq \\
 & (\langle u_r^0 u_r^0 | u_r^0 u_r^0 \rangle + 2 \langle u_i^0 u_i^0 | u_i^0 u_i^0 \rangle + \langle u_s^0 u_s^0 | u_s^0 u_s^0 \rangle) / 4, \quad (Z2.17)
 \end{aligned}$$

oraz faktem, że w wyrażeniu $2 \sum_i^N J_a[u_i^1]$, będącym aproksymacją całkowitej energii drugiego rzędu są zachowane wszystkie całki majoryzujące $\langle u_r^0 u_i^0 | u_i^0 u_s^0 \rangle$ w nierówności (Z2.17).

Załącznik 3. Niezmienniczość kalibracyjna

Z3.1. Transformacja kalibracyjna

Równanie Schroedingera dla cząstki o ładunku q i masie m , poruszającej się w polu magnetycznym \vec{A}, ϕ (przypadek nierelatywistyczny, bez uwzględniania spinu) zapisuje się następująco:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 \Psi + q\phi\Psi + V\Psi, \quad (Z3.1)$$

gdzie \vec{A} i ϕ są odpowiednio potencjałem wektorowym i skalarnym a V reprezentuje operator energii potencjalnej^{57,58}. Potencjał wektorowy \vec{A} związany jest z natężeniem pola magnetycznego równością:

$$\vec{A} = 1/2 \vec{H} \times \vec{r}, \quad \vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (Z3.2)$$

gdzie \vec{H} oznacza natężenie stałego pola magnetycznego. Z tożsamości $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} f) = 0$ wynika, że zmiana potencjału wektorowego dana wzorem:

$$\vec{A} \longrightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi \quad (Z3.3)$$

nie wpływa na pole magnetyczne. Transformacja potencjału wektorowego (Z3.3) zmienia fazę funkcji falowej :

$$\Psi(\vec{A}) \longrightarrow \Psi(\vec{A}') = \exp\left(-\frac{iq}{\hbar c} \chi\right) \Psi(\vec{A}), \quad (Z3.4a)$$

a operatory kwantowomechaniczne zmieniają się następująco:

$$H(\vec{A}) \longrightarrow H(\vec{A}') = \exp\left(-\frac{iq}{\hbar c} \chi\right) H(\vec{A}) \exp\left(\frac{iq}{\hbar c} \chi\right). \quad (Z3.4b)$$

Wielkości fizyczne, wyznaczone jako wartości średnie operatorów kwantowomechanicznych, nie zmieniają się przy transformacji

(Z3.3) : $\langle \Psi(\vec{A}') | H(\vec{A}') | \Psi(\vec{A}') \rangle = \langle \Psi(\vec{A}) | H(\vec{A}) | \Psi(\vec{A}) \rangle$, więc nie mogą zależeć od wyboru funkcji χ . Wybór funkcji χ w szczególnej postaci

$$\vec{\chi} = -1/2 \vec{H} \times \vec{R}, \quad (Z3.5)$$

nie może wpływać na energie stanów stacjonarnych równania Schroedingera (Z3.1). Na ogół nie wychodzi się poza powyższą postać funkcji χ , równoważną translacji początku układu współrzędnych dla potencjału wektorowego \vec{A} o stały wektor \vec{R} . Żądamy więc aby przesuwanie początku dla potencjału wektorowego:

$$\vec{A}(\vec{r}) = 1/2 \vec{H} \times \vec{r} \rightarrow \vec{A}'(\vec{r}) = 1/2 \vec{H} \times (\vec{r} - \vec{R}) \quad (Z3.6)$$

pozostawało bez wpływu na obliczane wielkości fizyczne.

Można wykazać, że metoda CHF obliczania energii drugiego rzędu względem danego zaburzenia (np. zewnętrznego stałego pola magnetycznego) jest niezmiennicza względem transformacji (Z3.6).⁶¹ Dowód tego faktu opiera się na założeniu zupełności użytej w obliczeniach bazy - w praktyce wyniki uzyskiwane metodą CHF nie są niezmiennicze z uwagi na skończoną liczbę funkcji bazy.

Jest naturalne, że stopień niezmienniczości rezultatów uzyskiwanych za pomocą metod przybliżonych (względem metody CHF jako punktu odniesienia) może służyć za kryterium oceny dokładności tych metod, lub w przypadku ich niezmienniczości może pozwalać na ocenę stopnia zbieżności.

⁶² Wykazano, że całkowita podatność magnetyczna χ_{uv} nie zależy od transformacji (Z3.6) (w przypadku metody CHF), natomiast część paramagnetyczna χ_{uv}^p oraz diamagnetyczna χ_{uv}^d za-

leżą od transformacji (23.6):

$$\Delta_{\mu\nu}^p = - \Delta_{\mu\nu}^d, \quad \Delta \chi_{\mu\nu}^p = 0, \quad (23.7)$$

gdzie Δ oznacza zmianę rozpatrywanej wielkości po transformacji (23.6). Ponieważ $\chi_{\mu\nu}^p$ i $\chi_{\mu\nu}^d$ zależą od \vec{R} kwadratowo, więc istnieje takie \vec{R} , dla którego $\chi_{\mu\nu}^p = \min$, co przy trudnościach w obliczaniu $\chi_{\mu\nu}^p$ i związanych z nimi niedokładnościami wyników preferuje taki wybór dla początku potencjału wektorowego.⁶²

W przypadku stałej ekranowania magnetycznego $\sigma_{\mu\nu}$ zachodzi również:

$$\Delta \sigma_{\mu\nu}^p = - \Delta \sigma_{\mu\nu}^d, \quad \Delta \sigma_{\mu\nu} = 0, \quad (23.8)$$

a $\sigma_{\mu\nu}^p$ i $\sigma_{\mu\nu}^d$ zależą od \vec{R} liniowo.⁶²

Próbowano więc znaleźć takie \vec{R} , że $\sigma_{\mu\nu}^p = 0$ (z podobnych przyczyn dla których minimalizowano $\chi_{\mu\nu}^p$). W pracy Arrighini et al wykorzystano fakt, że metoda CHF jest niezmiennicza dla bazy zupełnej, podają kryterium na ocenę zbieżności metody CHF. Stopień niezmienniczości uzyskiwanych w ramach metody CHF rezultatów określa, według autorów tej pracy, stopień zbieżności osiągnięty dla danej bazy.⁶⁴

Jest rozpowszechniony pogląd, że zawsze można znaleźć taki początek dla potencjału wektorowego, dla którego zeruje się paramagnetyczna część tensora ekranowania $\sigma_{\mu\nu}^p$.⁶² Okazuje się jednak, że istnieją układy fizyczne, dla których zarówno $\sigma_{\mu\nu}$ jak $\sigma_{\mu\nu}^d$ oraz $\sigma_{\mu\nu}^p$ nie zależą od kalibracji (23.6) dla dowolnej długości bazy.

23.2. Wpływ symetrii na niezmienniczość kalibracyjną

Pokażemy, że przy spełnieniu pewnych warunków symetrii, za-

równy część diamagnetyczna jak i paramagnetyczna stałej ekranowania magnetycznego $\sigma_{\mu\nu}$ nie zależą od początku dla potencjału wektorowego, bez względu na dokładność użytej funkcji falowej.⁶⁴

W tym celu dowiedziemy twierdzenie pomocnicze.

Twierdzenie 1. Jeżeli N jest jedynym punktem niezmienniczym względem wszystkich transformacji symetrii grupy G , to $(\vec{r}_{N1})_{\mu} = (\vec{r}_1 - \vec{R}_N)_{\mu}$ nie należy do pełnosymetrycznej reprezentacji grupy G .

Dowód. Przypuśćmy, że twierdzenie nie jest prawdziwe. Niech więc $(\vec{r}_{N1})_{\mu}$ transformuje się zgodnie z pełnosymetryczną reprezentacją D^1 . Oznacza to, że:

$$R(\vec{r}_{N1})_{\mu} = \sum_{\nu} D^1_{\mu\nu}(R) (\vec{r}_{N1})_{\nu} = (\vec{r}_{N1})_{\mu} \quad (23.7)$$

dla wszystkich operacji symetrii $R \in G$. Tak więc istnieją również inne niż N punkty niezmiennicze, co przeczy założeniu. Twierdzenie jest więc dowiedzione.

Możemy bez straty ogólności założyć, że wspólny początek układu współrzędnych i potencjału wektorowego \vec{A}_H^0 został wybrany w \vec{R}_N . Wtedy, dla i -tego elektronu:

$$\vec{A}_H^0(\vec{r}_i) = 1/2 \vec{H} \times (\vec{r}_i - \vec{R}_N) = 1/2 \vec{H} \times \vec{r}_{N1} \quad (23.8)$$

łatwo teraz dowieść następujące twierdzenie.

Twierdzenie 2. Jeżeli jądro N znajduje się w punkcie \vec{R}_N , spełniającym założenia Twierdzenia 1, to zarówno dia- jak i paramagnetyczna część tensora ekranowania magnetycznego tego jądra nie zależą od wyboru kalibracji (23.6).

Dowód. Zmiana $\sigma_{\mu\nu}^d$ pod wpływem transformacji (23.6) dana jest wzorem

$$\Delta \sigma_{\mu\nu}^d = -1/(2c^2) \langle 0 | \sum_i \vec{r}_{Ni} \delta_{\mu\nu} - (\vec{r}_{Ni})_{\mu} (\vec{r}_{Ni})_{\nu} / r_{Ni}^3 | 0 \rangle.$$

Składowe wektora \vec{r}_{N1} nie należą do pełnosymetrycznej reprezentacji grupy G (na mocy poczynionych założeń i Twierdzenia 1), tak więc, niezależnie od \vec{R} , zachodzi:

$$\Delta \sigma_{\mu\nu}^d = 0 \quad . \quad (23.10)$$

Dla dokładnej funkcji falowej teza twierdzenia wynika z niezmienniczości pełnego tensora ekranowania. Powyższa uwaga kończy dowód twierdzenia.

Jeżeli użyta baza jest zupełna to dowód pozostaje prawdziwy dla metod sumowania po stanach wzbudzonych.

W przypadku wykonywania obliczeń z funkcją przybliżoną (np. sumowanie po skończonej liczbie stanów wzbudzonych) wzór (23.10) nie implikuje równości $\Delta \sigma_{\mu\nu}^p = 0$, gdyż całkowita stała ekranowania $\sigma_{\mu\nu} = \sigma_{\mu\nu}^p + \sigma_{\mu\nu}^d$ nie jest wtedy niezależna od kalibracji.

Aby pokazać, że $\Delta \sigma_{\mu\nu}^p = 0$ dla przybliżonej funkcji (np. niepełnego zbioru stanów wzbudzonych) wystarczy dowieść, że każdy z członów dających wkład do $\sigma_{\mu\nu}^p$ znika przez symetrię. Tak więc, wystarczy dowieść, że

$$\sum_r \langle 0 | \sum_k i(\vec{R} \times \vec{\nabla})_k | n_r \rangle \langle n_r | \sum_k (\vec{M}_{Nk})_\nu / r_{Nk}^3 | 0 \rangle = 0 \quad , \quad (23.11)$$

suma po r zawiera wszystkie zdegenerowane stany własne $|n_r\rangle$. Aby powyższa suma zerowała się wystarczy zażądać aby dla każdej pary α, β operatory $(\vec{M}_{N1})_\alpha$ i $(\vec{\nabla}_1)_\beta = (\vec{\nabla}_{N1})_\beta$ transformowały się zgodnie z różnymi reprezentacjami (lub różnymi wierszami reprezentacji zdegenerowanej danej grupy symetrii G . Można sprawdzić, że powyższy warunek nie jest na ogół spełniony dla grup symetrii, nawet jeżeli dla tych grup $\Delta \sigma_{\mu\nu}^d = 0$. Jednakże jest on spełniony dla np. układów należących do grup symetrii z

inwersją czy grupy T_d , tj. dla ^1H w FHF^- , ^{13}C w CX_4 , jonów centralnych w pewnych kompleksach metali. Mniej drastyczne warunki symetrii pociągają za sobą niezmienniczość diagonalnych składowych stałej ekranowania magnetycznego $\tilde{\sigma}_{\lambda\lambda}^{\text{P}}$. Równanie (23.9) spełnione jest automatycznie jeżeli $(\vec{M}_{N1})_{\lambda}$ i para komplementarna $(\vec{V}_1)_{\mu}, (\vec{V}_1)_{\nu}$ transformują się zgodnie z różnymi reprezentacjami danej grupy symetrii G . Dla takich systemów Twierdzenie 1 jest spełnione.

Podsumowując, dla układów spełniających wyżej określone warunki symetrii, stała ekranowania magnetycznego jądra, znajdującego się w pewnym ściśle zdefiniowanym położeniu, oraz jej części dia- i paramagnetyczna są niezmiennicze. Nie jest więc możliwe (poza trywialnym przypadkiem $\sigma_{\mu\nu}^{\text{P}} = 0$) uzyskanie $\sigma_{\mu\nu}^{\text{P}} = 0$ poprzez zmianę kalibracji. Traci się również interpretację stopnia uzyskanej niezmienniczości dla danej długości bazy jako stopnia uzyskanej zbieżności⁶⁴. W zamian za to zyskują sens fizyczny dla takich układów (w ramach metody CHF) część dia- i paramagnetyczna tensora ekranowania magnetycznego danego jądra skutkiem ich pełnej niezmienniczości w ramach schematu rachunku zaburzeń CHF

Spis Treści

Wstęp	1
Rozdział I	
Metody rachunku zaburzeń w przybliżeniu jednoelektronowym	4
Rozdział II	
Rozszerzenie metody Karplusa i Kolkera	18
Rozdział III	
Własności magnetyczne HF, FHF ⁻ , (HF) ₂ ; wnioski	27
Załącznik 1	
Własności operatora Hartree-Focka	49
Załącznik 2	
Nierówności dla całek dwuelektronowych	59
Załącznik 3	
Niezmienniczość kalibracyjna	64
Odsyłacze	71

Odsyłacze

- ¹ J.C. Slater, *Phys.Rev.* 34, 1293 (1929).
- ² K.O. Friedrichs, *Perturbation of Spectra in Hilbert Space*, Providence, Rhode Island, (1965).
- ³ A.J. Sadlej, *Rachunek zaburzeń w metodzie Hartree-Focka*, Preprint No 178, Instytut Fizyki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika Toruń, (1972).
- ⁴ P.W. Langhoff, M. Karplus, R.P. Hurst, *J.Chem.Phys.* 44, 505 (1966).
- ⁵ A. Dalgarno, *Adv.Phys.* 11, 281 (1962).
- ⁶ D.F.-T. Tuan, A. Dawidz, *J.Chem.Phys.* 55, 1286, 1294 (1971)
- ⁷ D.F.-T. Tuan, *Chem.Phys.Lett.* 7, 115 (1970).
- ⁸ T.C. Caves, M.Karplus, *J.Chem.Phys.* 50, 3649 (1969).
- ⁹ M.Karplus, H.J. Kolker, *J.Chem.Phys.* 38, 1263 (1963).
- ¹⁰ H.J.Kolker, M.Karplus, *J.Chem.Phys.* 39, 2011 (1963).
- ¹¹ H.J.Kolker, M.Karplus, *J.Chem.Phys.* 41, 1259(1964).
- ¹² D.F.-T. Tuan, K.K. Wu, *J.Chem.Phys.* 53, 620 (1970).
- ¹³ R.E.Edwards, *Functional Analysis*, New York, (1965).
- ¹⁴ A. Okniński, *J.Chem. Phys.* 60, (1974), 4098.
- ¹⁵ F. Rellich, *Störungstheorie der Spectralzerlegung*, *Math. Ann.* 113, 600 (1936).
- ¹⁶ T. Kato, *Perturbation Theory for Linear Operators*, Springer-Verlag Berlin, (1966).
- ¹⁷ A. Dalgarno, *Proc.Roy.Soc.* A251, 282 (1959).
- ¹⁸ P.-O. Lowdin, *Phys.Rev.* 97, 1490, 1509 (1955)
- ¹⁹ S. Huzinaga, *Adv.Quantum Chem.* 7, 137(1973).

- 20 S.T. Epstein, What is H_0 ? Reference 9. Artykuł w :
Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics
C.H. Wilcox, ed. .
- 21 S. Lunell, Chem.Phys.Lett. 15, 27 1972 .
H.P. Kelly, Phys.Rev. 131, 684 1963 .
- 22 T. Tokuhiro, B.R. Appleman, G. Fraenkel, P.K. Pearson,
C.W. Kern, J.Chem.Phys. 57, 20 1972 .
- 23 Odnośnik 4, wzór 21, oraz odnośnik 19.
- 24 A.J.Sadlej, Mol.Phys. 19, 749 1970 .
- 25 A. Okniński, A.J.Sadlej, Acta Phys.Polon. A42, 709 1972 .
- 26 M. Jaszuński, A.J.Sadlej, Theor.cim.Acta, 27, 135 1972 .
- 27 M. Jaszuński, A.J.Sadlej, Chem.Phys.Lett. 15, 41 1972 .
- 28 M. Jaszuński, A. Okniński, A.J.Sadlej, Acta Phys. Polon. A41,
595 1971 .
- 29 R.N.Kertzebern, P.N. Noble, J.Chem.Phys. 52, 5375 1970 .
- 30 G.H.F. Diercksen, informacja prywatna.
- 31 P.A. Kellman, L.C. Allen, Chem.Rev. 72, 283 1972 .
- 32 R.M. Stevens, W.N. Lipscomb, J.Chem.Phys. 41, 184 1964 .
- 33 S.J.Chan, T.P. Das, J.Chem.Phys. 37, 260 1962 .
- 34 J.S.Martin, F.Y. Fujiwara, J.Chem.Phys. 56, 4098,4091 1972 .
- 35 F.Y. Fujiwara, J.S.Martin, Can.J.Chem. 49, 3071 1971 .
- 36 Nowoczesne metody numeryczne, Warszawa 1965 , str. 200.
- 37 G.P.Arrighini, M. Maestre, R. Moccia, J.Chem.Phys. 52, 6411
1970 .
- 38 G.P. Arrighini, Am Maestre, R. Moccia, Chem.Phys.Lett. 7,
351 1970 .

- 39 D. Zereka, H.F. Hamerka, J.Chem.Phys. 45, 300 1966 .
- 40 R. Ditchfield, J.Chem.Phys. 56, 5688 1972 .
- 41 N.Pinkerton, C.H. Andersen, Bull.Am.Phys.Soc. 6, 281 1962 .
M.R. Baker, H.M. Nelson, J.A. Leavit, N.F. Ramsey , Phys.Rev.
Phys. Rev. 121, 807 1961 .
W.R.Bley, Mel. Phys. 16, 303 1969 , 20, 491 1971 .
- 42 H.J. Silverstone, M.L. Yin, J.Chem.Phys. 49, 2026 1968 .
- 43 A.I. Baz', J.B. Zeldowicz, A.M. Pierełomew, *Rassiejanie, reakcji i rozpady w nierelatywistycznej kwantowej mechanice*, Moskwa 1971 .
- 44 P. Calogero, *Variable phase approach to potential scattering*, New York and London, 1967 .
- 45 *Funkcjonalnyj Analiz Krejn*, red. , Moskwa, 1972 .
- 46 N.C. Handy, M.T. Marren, H.J. Silverstone, Phys. Rev. 180, 45 1969 .
- 47 J.C. Slater, Adv. Quantum Chem. 6, 1 1972 .
- 48 J.C. Slater, Phys.Rev. 81, 385 1951 .
- 49 R.Gaspar, Acta Phys. Hung. 27, 441 1969 .
- 50 A. Okniński, Chem.Phys.Lett., w druku.
- 51 *Odnosnik 13, rozdział 1,12.*
- 52 *Odnosnik 13, rozdział 10.4.*
- 53 N. Bazley, R.Seydel, Chem.Phys.Lett. 24, 128 1974 .
- 54 W. England, Int.J.Quantum Chem. 5, 683 1971 .
- 55 *Odnosnik 13, rozdział 1.12, 0.2.21.*
- 56 J.D. Power, R.S. Pitzer, Chem.Phys.Lett. 24, 473 1974 .
- 57 H.F. Hamerka, *Advanced Quantum Chemistry*, London, 1965 , str. 40
- 58 G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, New York, 1969 , str. 246
- 59 *Odnosnik 57, strona 43.* <http://rcin.org.pl>

- 60 Odeśnik 58, strona 265.
- 61 T.C. Caves, M. Karplus, J.Chem.Phys. 50, 3649 1969 .
- 62 S.J. Chan, T.P. Das, J.Chem.Phys. 37, 1527 1962 .
- 63 A.J. Sadlej, Mol.Phys. 19, 749 1970 .
- 64 A. Okniński, A.J. Sadlej, Mol. Phys. 26 , 1545 1973 .
- 65 J. A. Pople, J.W. McIver, Jr., N. S. Ostlund,
J. Chem. Phys. 49, 2960 (1968).



O-B.88/74



80000000109426