דוגמאות לחשבון HF עבור מולקולות H_2 ו- HeH^+.

בכדי להמחיש את התהליך המבוצע ע"י המחשב לחשבון משוואות HF נביא שתי דוגמאות פשוטות לחשבון כזה. עבור המולקולה הדו-אטומית ההומונוקלארית H_2 והמולקולה הדו-אטומית ההטרונוקלארית HeH^+. במהלך הדיון נציג את השימוש בפונקציות בסיס ואת המבנה שלהן. החשבונות שנבצע ישתמשו בבסיס מינימלי בכדי לשמור על פשטות ההצגה. ההרחבה לבסיס גדול יותר היא עניין טכני פשוט. במסגרת הבסיס המינימלי נשתמש בפונקציית בסיס אחת על כל מרכז גרעיני.

הבסיס המינימלי STO-3G עבור פונקציות 1s אטומיות:

מבחינה מתמטית, סוגים רבים של פונקציות מרחביות יכולים לשמש כבסיס לפרוש האורביטלים המולקולריים. מספר רב של סוגי בסיס הוצעו במהלך השנים. אנו נתמקד בשני סוגים עיקריים.

1. פונקציות Slater (Slater type orbitals) המנורמלות עבור אורביטל 1s אטומי הינן מהצורה:
(בווית 1s בבוחן)

$$\phi_{1s}^{S.F.}(\zeta, \vec{r}-\vec{R}_A) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta|\vec{r}-\vec{R}_A|} \qquad (410)$$

כאשר ζ הינו האקספוננט של אורביטלי הסלייטר.

2. פונקציות גאוסיאניות מנורמלות עבור אורביטל 1s אטומי הינן מהצורה:

$$\phi_{1s}^{G.F.}(\alpha, \vec{r}-\vec{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_A|^2} \qquad (411)$$

כאשר α הינו האקספוננט הגאוסיאני.

אורביטלי 2p, 3d וכו' מתוארים ע"י הרחבות של האורביטלים המופיעים במשוואות (410) ו- (411) כך שהאקספוננטים מוכפלים בפולינומים של $(\vec{r}-\vec{R}_A)$ בקואורדינטות $(x-x_A)$ וכדומה.

האקספוננטים האורביטליים (ζ, α) הינם מספרים חיוביים גדולים מאפס אשר קובעים את "גודל" או מידת ה-"diffuseness" של האורביטלים האטומיים (אורביטלי הבסיס). אקספוננט גדול מניב פונ' בסיס מכווצת בעוד שאקספוננט קטן מניב פונקציות בסיס בעלת טווח ארוך.

ההבדל העיקרי בין שני סוגי פונקציות הבסיס שהוצגו מתקיימים באיזורים $\vec{r}=\vec{0}$ וב- $\vec{r}$-ים גדולים.

ב $\vec{r}=\vec{0}$ לפונקציות slater יש שיפוע סופי בניגוד של פונקציה גאוסית יש שיפוע אפס:

$$\begin{cases} \left[\frac{d}{dr} e^{-\zeta r}\right]_{r=0} \neq 0 \\ \left[\frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2}\right]_{r=0} = 0 \end{cases} \qquad (412)$$

בערכי $\vec{r}$ גדולים, הפונקציה הגאוסית $e^{-\alpha r^2}$ דועכת מהר יותר מאשר הדעיכה האקספוננציאלית של פונקצית סלייטר $e^{-\zeta r}$.

אורביטלי סלייטר דומים באופיים לפתרונות המדויקים של אטום המימן. הדעיכה האקספוננציאלית היא נכונה בגלל שהפולינומים הבעלים אותם עבור פו' s,p,d,f... באטום המימן מתלבים בפולינומים פשוטים ואשר אינם מכילים נקודות צמתות בחלק הרדיאלי.

ניתן להראות כי אורביטלים מולקולריים במרחקים גדולים מתנהגים כמו $e^{-\zeta r}$ ולכן אורביטלי סלייטר מתארים טוב יותר את המאפיינים העיקריים של האורביטלים המולקולריים ולמרות זאת שנדרש להשתמש <u>בפחות אורביטלי סלייטר מאשר אורביטלים גאוסיאניים</u> (בבסיס) בשביל לקבל תוצאה בדיוק נתון.

באטום המימן האקספוננט $\zeta=1$ עבור אורביטל 1s. באורביטלי סלייטר ζ מקבל ערך שונה המשקף את הגודל האפקטיבי של האטום כשהוא ממוקם במולקולה.

היתרון הגדול בשימוש באורביטלים גאוסיאניים נובע מהעובדה כי במהלך חשבון HF עלינו לחשב $K^4/8$ אינטגרלים דו-אלקטרוניים (K הינו גודל הבסיס) מהצורה:

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \phi_\mu^{A*}(\vec{r}_1)\, \phi_\nu^{B}(\vec{r}_1)\, r_{12}^{-1}\, \phi_\lambda^{C*}(\vec{r}_2)\, \phi_\sigma^{D}(\vec{r}_2) \qquad (413)$$

כאשר ϕ_μ^A הינה פונקצית בסיס הממורכזת סביב אטום A בנקודה $\vec{R}_A$ ובאופן כללי האינטגרל מכיל ארבעה מרכזים גרעיניים שונים $\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{R}_C, \vec{R}_D$.

חישוב אינטגרלים מסוג זה הינו יקר מאוד מבחינת זמן החישוב כאשר משתמשים בפונקציות סלייטר. לעומת זאת, החישוב באמצעות פונקציות גאוסיאניות הינו פשוט באופן יחסי.

הסיבה לכך הוא שהמכפלה של שתי פונקציות גאוסיאניות מסוג 1s הממורכזות סביב מרכזים מרחביים שונים נותנת פונקצית גאוסיאן שלישית הממורכזת סביב מרכז אחר:

$$\phi_{1s}^{G.F.}(\alpha, \vec{r}-\vec{R}_A)\,\phi_{1s}^{G.F.}(\beta, \vec{r}-\vec{R}_B) = K_{AB}\,\phi_{1s}^{G.F.}(p, \vec{r}-\vec{R}_p) \quad (414)$$

כאשר הקבוע K_{AB} נתון ע"י:

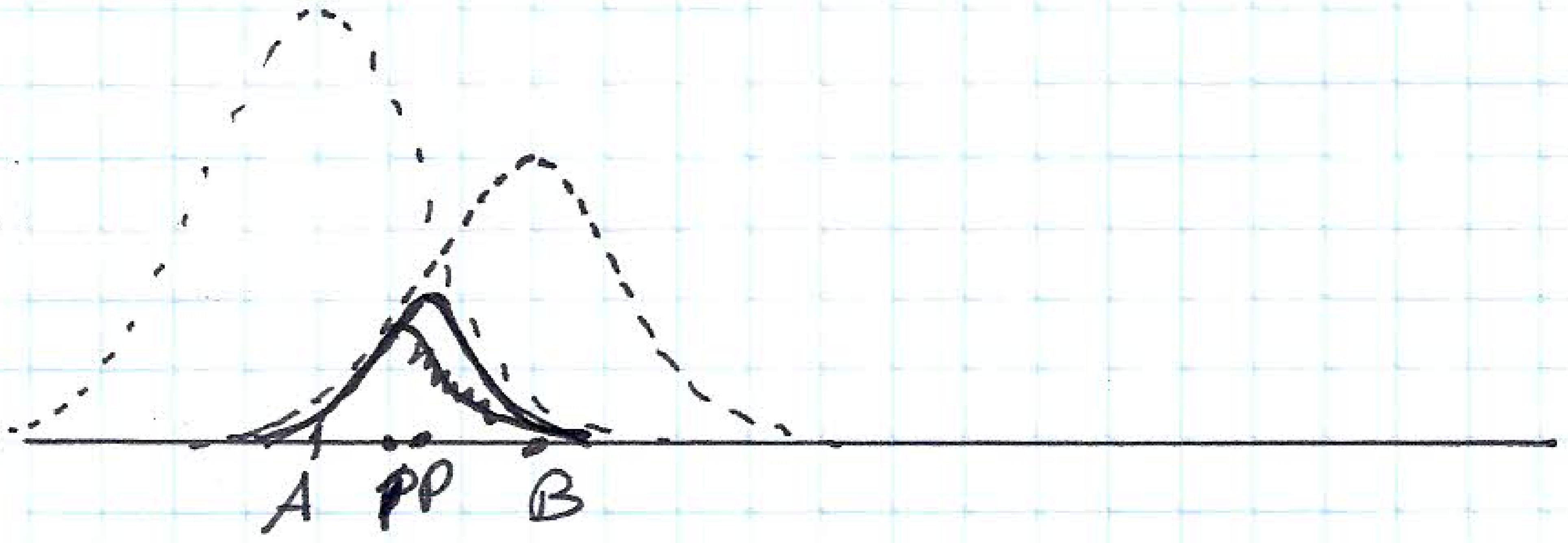
$$K_{AB} = \left(2\alpha\beta/[(\alpha+\beta)\pi]\right)^{3/4} \exp\left[-\alpha\beta/(\alpha+\beta)\,|\vec{R}_A-\vec{R}_B|^2\right] \quad (415)$$

האקספוננט של הגאוסיאן החדש p הממורכז סביב $\vec{R}_p$ נתון ע"י

$$p = \alpha+\beta \quad (416)$$

והקואורדינטות של $\vec{R}_p$ נתונות ע"י:

$$\vec{R}_p = (\alpha\vec{R}_A + \beta\vec{R}_B)/(\alpha+\beta) \quad (417)$$



כתוצאה מכך האינטגרל הדו-אלקטרוני, 4 מרכזי הופך, עבור פונקציות גאוסיות מסוג 1s, לאינטגרל דו-מרכזי:

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = K_{AB} K_{CD} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\, \phi_{1s}^{G.F.}(p, \vec{r}_1-\vec{R}_P)\, r_{12}^{-1}\, \phi_{1s}^{G.F.}(q, \vec{r}_2-\vec{R}_Q) \quad (418)$$

החשבון של אינטגרלים אלו הוא פשוט.

אולם כאן אנו עומדים בפני דילמה. מחד החשבון של האינטגרלים הינו מהיר ויעיל משמעותית תוך שימוש בפונקציות בסיס גאוסיות. מאידך פונקציות סלייטר מתארות היטב את התכונות של האורביטלות המולקולריות ולכן נרצה להיעזר בהן בדרך לביצוע החישוב.

בכדי לפתור דילמה זו נהוג לעבור ל contractions. אלו הן קומבינציות לינאריות של פונקציות גאוסיאניות אשר מקרבות הדוקות התנהגות של פונקציות סלייטר.

contracted

Primitive Gaussians.

$$\phi_\mu^{CGF}(\vec{r}-\vec{R}_A) = \sum_{p=1}^{L} d_{p\mu}\,\phi_p^{G.F.}(\alpha_{p\mu}, \vec{r}-\vec{R}_A) \quad (419)$$

L הוא אורך הדירוג הלינארי, $d_{\mu p}$ הינם מקדמי הדירוג הקבועים ו-$\alpha_{\mu p}$ הינם האקספוננטים הרלוונטיים.

ע"י בחירה מתאימה של אורך הדירוג, מקדמי הדירוג והאקספוננטים, ה-contraction יכול לקבל כל צורה פונקציונלית שהיא המתאימה לסימטריה של הגאוסיאנים הפרימיטיביים. אם הגאוסיאנים הפרימיטיביים הינם מסוג 1s אזי גם הדירוג יהיה בעל סימטריית 1s.

אם נבחר מהו L, $d_{\mu p}$ ו-$\alpha_{\mu p}$ הקבועים אשר ייתנו ל-$\phi_{\mu}^{C.F.G.}$ צורה פונקציונלית של STO - נוכל לחשב את האינטגרלים הדו-אלקטרוניים בצורה יעילה ולשמר את היתרונות של השימוש ב-STOs. הבסיסים המבוססים על גישה זו נקראים STO-LG.

בכדי לבנות בסיס מסוג זה נבחן תחילה את המקרה בו $\zeta=1$:

$$\begin{cases} \phi_{1s}^{C.F.G.}(\zeta=1.0,\ STO\text{-}1G) = \phi_{1s}^{G.F.}(\alpha_{11}) \\ \phi_{1s}^{C.F.G.}(\zeta=1.0,\ STO\text{-}2G) = d_{12}\,\phi_{1s}^{G.F.}(\alpha_{12}) + d_{22}\,\phi_{1s}^{G.F.}(\alpha_{22}) \\ \phi_{1s}^{C.F.G.}(\zeta=1.0,\ STO\text{-}3G) = d_{13}\,\phi_{1s}^{G.F.}(\alpha_{13}) + d_{23}\,\phi_{1s}^{G.F.}(\alpha_{23}) + d_{33}\,\phi_{1s}^{G.F.}(\alpha_{33}) \end{cases} \tag{420}$$

בסיס $\phi_{1s}^{C.F.G.}(\zeta=1.0, STO\text{-}LG)$ הינן פונקציות הבסיס שמתארות באופן המיטבי את פונקציית 1s של סלייטר בעלת $\zeta=1.0$. נדרש אם כן למצוא את המקדמים $d_{\mu p}$ ואת האקספוננטים $\alpha_{\mu p}$ שיתנו את ההתאמה הטובה ביותר. לשם כך אנו רוצים למזער את ההפרש בין הפונקציות. במונחים של Least-Squares אנו מעוניינים למזער את הפונקציונל הבא:

$$\begin{aligned} I &= \int d\vec{r}\left[\phi_{1s}^{S.F.}(\zeta=1.0,\vec{r}) - \phi_{1s}^{C.F.G.}(\zeta=1.0, STO\text{-}LG,\vec{r})\right]^2 = \\ &= \int d\vec{r}\left(\phi_{1s}^{S.F.}(\zeta=1.0,\vec{r})\right)^2 + \int d\vec{r}\left(\phi_{1s}^{C.G.F.}(\zeta=1.0, STO\text{-}LG,\vec{r})\right)^2 - \\ &\quad -2\int d\vec{r}\,\phi_{1s}^{S.F.}(\zeta=1.0,\vec{r})\,\phi_{1s}^{C.G.F.}(\zeta=1.0, STO\text{-}LG,\vec{r}) \end{aligned} \tag{421}$$

כיוון ששני האיברים הראשונים באגף ימין של (421) הינם קבועים נקבל כי עלינו למקסם את החפיפה בין שתי הפונקציות:

$$S=\int d\vec{r}\, \phi_{1s}^{G.F.}(\zeta=1.0,\vec{r})\, \phi_{1s}^{C.G.F.}(\zeta=1.0,\mathbf{STO}\text{-}LG,\vec{r}) \qquad (422)$$

עבור ~~הפונקציות~~ הבסיס STO-1G אין מקדמים d_k ולכן עלינו למצוא את האקספוננט α עבורו החפיפה מקסימלית:

$$S=(\pi)^{-1/2}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4}\int d\vec{r}\, e^{-r}e^{-\alpha r^2} \qquad (423)$$

החפיפה האופטימלית מתקבלת עבור $\alpha=0.270950$.

המקדמים האופטימליים עבור STO-2G ו- STO-3G מתקבלים באופן דומה ונתונים ע"י:

$$\begin{cases} \phi_{1s}^{C.G.F.}(\zeta=1.0,STO\text{-}1G)=\phi_{1s}^{G.F.}(0.270950) \\ \phi_{1s}^{C.G.F.}(\zeta=1.0,STO\text{-}2G)=0.678914\,\phi_{1s}^{G.F.}(0.151623)+0.430129\,\phi_{1s}^{G.F.}(0.851819) \\ \phi_{1s}^{C.G.F.}(\zeta=1.0,STO\text{-}3G)=0.444635\,\phi_{1s}^{G.F.}(0.109818)+0.535328\,\phi_{1s}^{G.F.}(0.405771)+ \\ \qquad +0.154329\,\phi_{1s}^{G.F.}(2.22766) \end{cases} \qquad (424)$$

ההתאמות במשוואה (424) הינן עבור $\zeta=1.0$. אם נרצה למצוא התאמה ל-ζ אחר, כל שעלינו לעשות הוא להתאים את α. האקספוננטים בשתי סוגי הפונקציות כופלים את $\vec{r}$:

$$e^{-(\zeta r)} \longleftrightarrow e^{-(\sqrt{\alpha}\, r)^2} \qquad (425)$$

ולכן כאשר נשנה את ζ מ-1.0 ל-ζ' עלינו לבצע את השקילה הבאה:

$$\zeta'/\zeta=[\alpha'/\alpha]^{1/2} \qquad (426)$$

כלומר:

$$\alpha'=\alpha(\zeta=1.0)\cdot\zeta'^2 \qquad (427)$$

עבור אטומים מימן בסביבה מולקולרית נהוג לבחור $\zeta=1.24$. ערך זה גדול ב-24% מ-$\zeta=1.0$ שמתקבל עבור אטום המימן, ומוצדק מהעובדה שבסביבה המולקולרית הגודל האפקטיבי של אטום המימן קטן מזה שבוואקום.

תוך שימוש במשוואה (427) ניתן כעת לרשום את פונקציות 1s של

.116

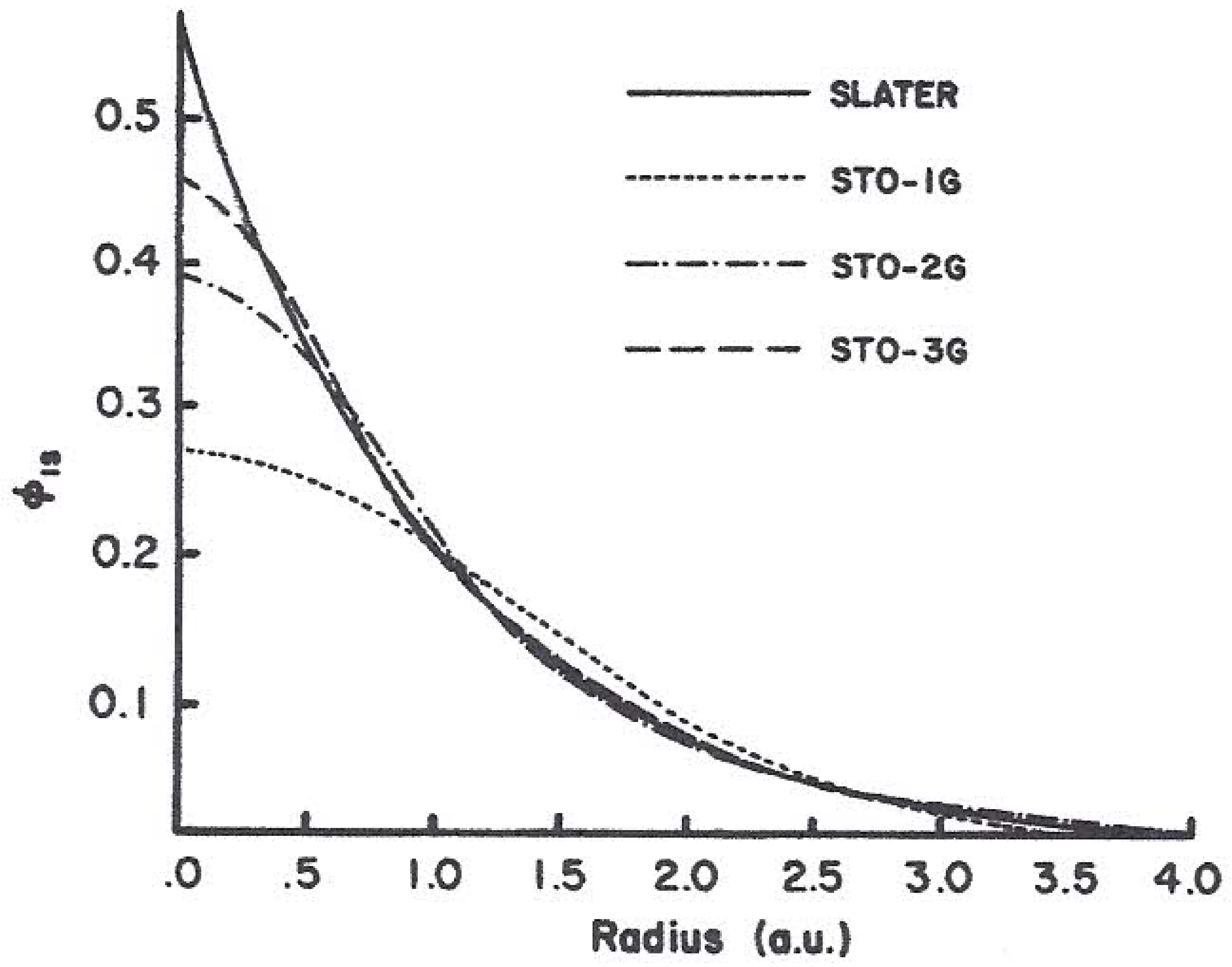


Figure 3.3 Comparison of the quality of the least-squares fit of a 1*s* Slater function ($\zeta = 1.0$) obtained at the STO-1G, STO-2G, and STO-3G levels.

Figure 3.3 illustrates the improvement of the fit to a Slater 1*s* function ($\zeta = 1.0$) obtained by increasing the number of Gaussians in the contraction (i.e., upon going from STO-1G to STO-2G to STO-3G).

Exercise 3.20 Calculate the values of $\phi(\mathbf{r})$ at the origin for the three STO-LG contracted functions and compare with the value of $(\pi)^{-1/2}$ for a Slater function ($\zeta = 1.0$).

The STO-LG fits to a Slater function, given in Eqs. (3.219) to (3.221), are for a Slater exponent of $\zeta = 1.0$. How does one obtain a fit to a Slater function with a different orbital exponent? The orbital exponents are scale factors which scale the function in r, i.e., they expand or contract the function, but do not change its functional form. Because the scale factors multiply r as follows,

$$e^{-[\zeta r]} \leftrightarrow e^{-[\sqrt{\alpha} r]^2} \tag{3.222}$$

the proper scaling is

$$\zeta'/\zeta = [\alpha'/\alpha]^{1/2} \tag{3.223}$$

The appropriate contraction exponents α for fitting to a Slater function with orbital exponent ζ are thus

$$\alpha = \alpha(\zeta = 1.0) \times \zeta^2 \tag{3.224}$$