

**Modelové výpočty na H₂
a HeH⁺**

Minimální báze

Všechny teoretické poznatky je užitečné ilustrovat modelovým výpočtem. Budeme aplikovat Hartree-Fockovy výpočty na uzavřených slupkách systémů H_2 a HeH^+ . Jde o nejjednodušší prototypy homomolekulární a heteromolekulární diatomické molekuly.

Minimální báze ... aproximace, ve které používáme pouze dvě funkce na každém atomu.

1s minimální báze STO-3G

Funkce Slaterova typu

$$\phi_{1s}^{SF}(\zeta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sqrt{\zeta^3 / \pi} e^{-\zeta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}$$

Funkce Gaussova typu

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \left(2\alpha / \pi\right)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2}$$

α, ζ – orbitální exponenty

Chování SF a GF

Orbitální exponent předurčuje svou velikostí tvar (rozplizlost) funkce. Vždy je kladný.

Velký exponent implikuje malou hustotu funkce. Malý exponent naopak velké rozptýlení funkce.

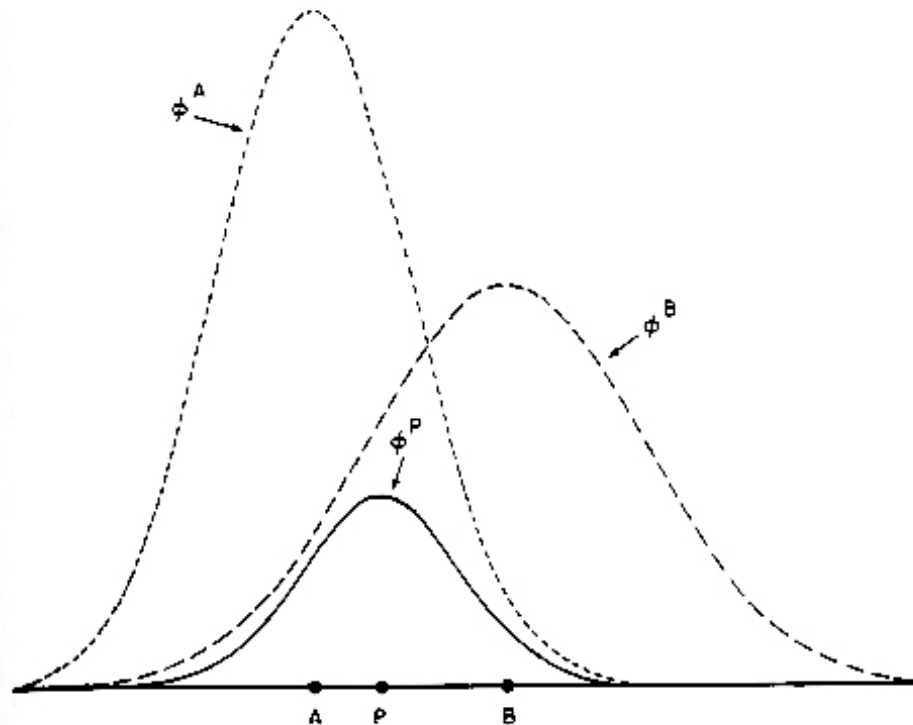
Zásadní rozdíl mezi oběma funkcemi je v rozdílném chování v blízkosti nuly a ve velké vzdálenosti.

$$\left(\frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right)_{r=0} \neq 0$$
$$\left(\frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2} \right)_{r=0} = 0$$

Chování SF a GF

Použití Slaterových funkcí je vhodnější tím, že lépe kvalitativně popisují rysy molekulárních orbitalů.

Pro využití Gaussových funkcí hovoří fakt, že jsou velmi vhodné pro praktické výpočty. Součin dvou Gaussových funkcí je totiž opět Gaussova funkce.



Příklad

Př. Ukažte, že součin dvou Gaussových funkcí je opět funkce Gaussova typu. A pokud jsou původní dvě funkce centrovány k různým centrům, pak je výsledná funkce centrována k bodu, pro něhož platí jednoduchý níže uvedený vztah.

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \cdot \phi_{1s}^{GF}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^{GF}(p, \mathbf{r} - \mathbf{R}_p)$$

$$K_{AB} = \left(\frac{2\alpha\beta}{(\alpha + \beta)\pi} \right)^{3/4} e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2}$$

$$p = \alpha + \beta$$

$$\mathbf{R}_p = \frac{\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B}{\alpha + \beta}$$

Kontrahované Gaussovy funkce

Přes praktičnost výpočtů s Gaussovými funkcemi, nelze nebrat v potaz, že Gaussovy funkce nejsou optimální bázovými funkcemi a nemají takové chování jaké by měli mít molekulární orbitaly.

Určitým řešením je použití lineární kombinace několika takových funkcí. Taková to lineární kombinace se nazývá kontrahovaná Gaussova funkce (CGF):

$$\phi_{\mu}^{CGF} = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GF} (\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$$

L ... délka kontrakce

d ... kontrakční koeficient

Nejvíce je tato metoda používána pro rozvoj Slaterovy funkce (STO) do několika Gaussových funkcí = STO – LG procedura.

STO-LG

Rozvoj funkce Slaterova typu do L funkcí Gaussova typu.

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, STO - 1G) = \phi_{1s}^{GF}(\alpha_{11})$$

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, STO - 2G) = d_{12}\phi_{1s}^{GF}(\alpha_{12}) + d_{22}\phi_{1s}^{GF}(\alpha_{22})$$

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, STO - 3G) = d_{13}\phi_{1s}^{GF}(\alpha_{13}) + d_{23}\phi_{1s}^{GF}(\alpha_{23}) + d_{33}\phi_{1s}^{GF}(\alpha_{33})$$

Bázová funkce $\phi_{1s}^{GF}(\alpha_{11})$ je taková, že nejlépe aproximuje Slaterovu funkci s daným Slaterovým exponentem. Nyní musíme najít koeficienty d a exponenty α .

Kritérium pro nejvhodnější nalezení Gaussových funkcí do rozvoje Slaterovy je nalezení minima integrálu I .

$$I = \int d\mathbf{r} \left[\phi_{12}^{SF}(\zeta = 1.0, \mathbf{r}) - \phi_{12}^{CGF}(\zeta = 1.0, STO - LGr) \right]^2$$

STO – LG

Pokud jsou obě funkce normalizovány, je ekvivalentním požadavkem najít maximum pro jejich překryv, tedy maximum překryvového integrálu

$$S = \int d\mathbf{r} \phi_{12}^{SF} (\zeta = 1.0, \mathbf{r}) \phi_{12}^{CGF} (\zeta = 1.0, STO - LG, \mathbf{r})$$

$$\text{Pro } STO - 1G : \quad \alpha_{11} = 0.270950$$

$$\text{Pro } STO - 2G : \quad \alpha_{12} = 0.151623 \quad \alpha_{22} = 0.851819$$

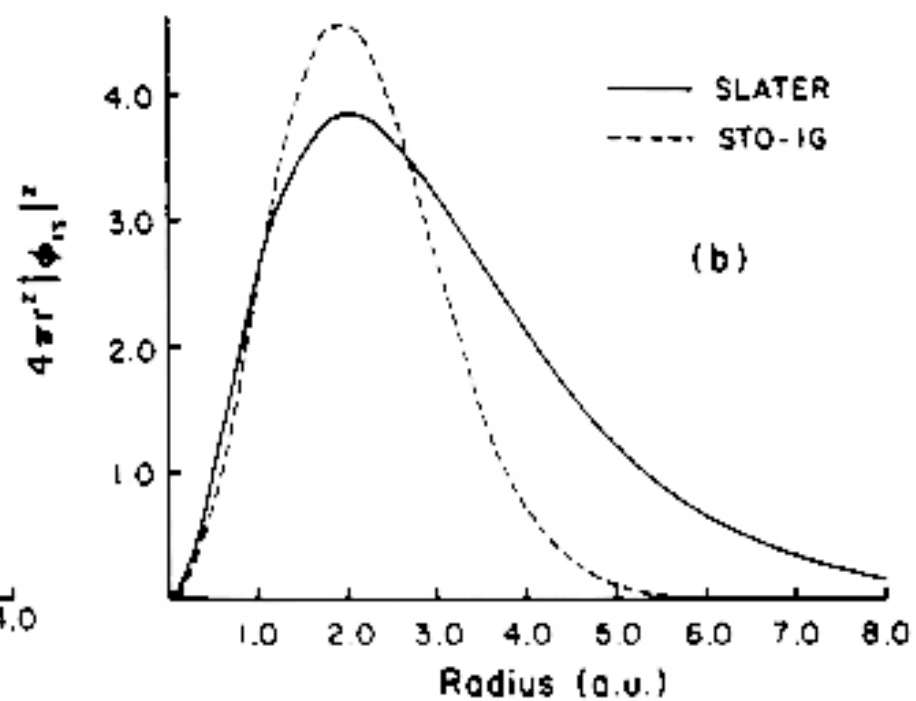
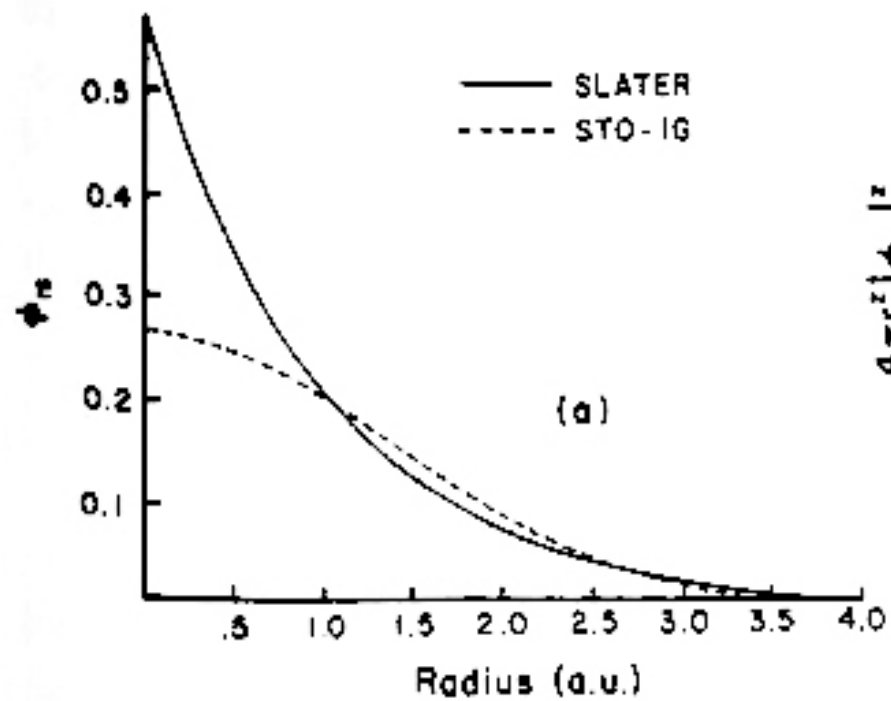
$$\text{Pro } STO - 3G : \quad \alpha_{13} = 0.109818 \quad \alpha_{23} = 0.405771 \quad \alpha_{33} = 2.22766$$

$$\text{Pro } STO - 1G :$$

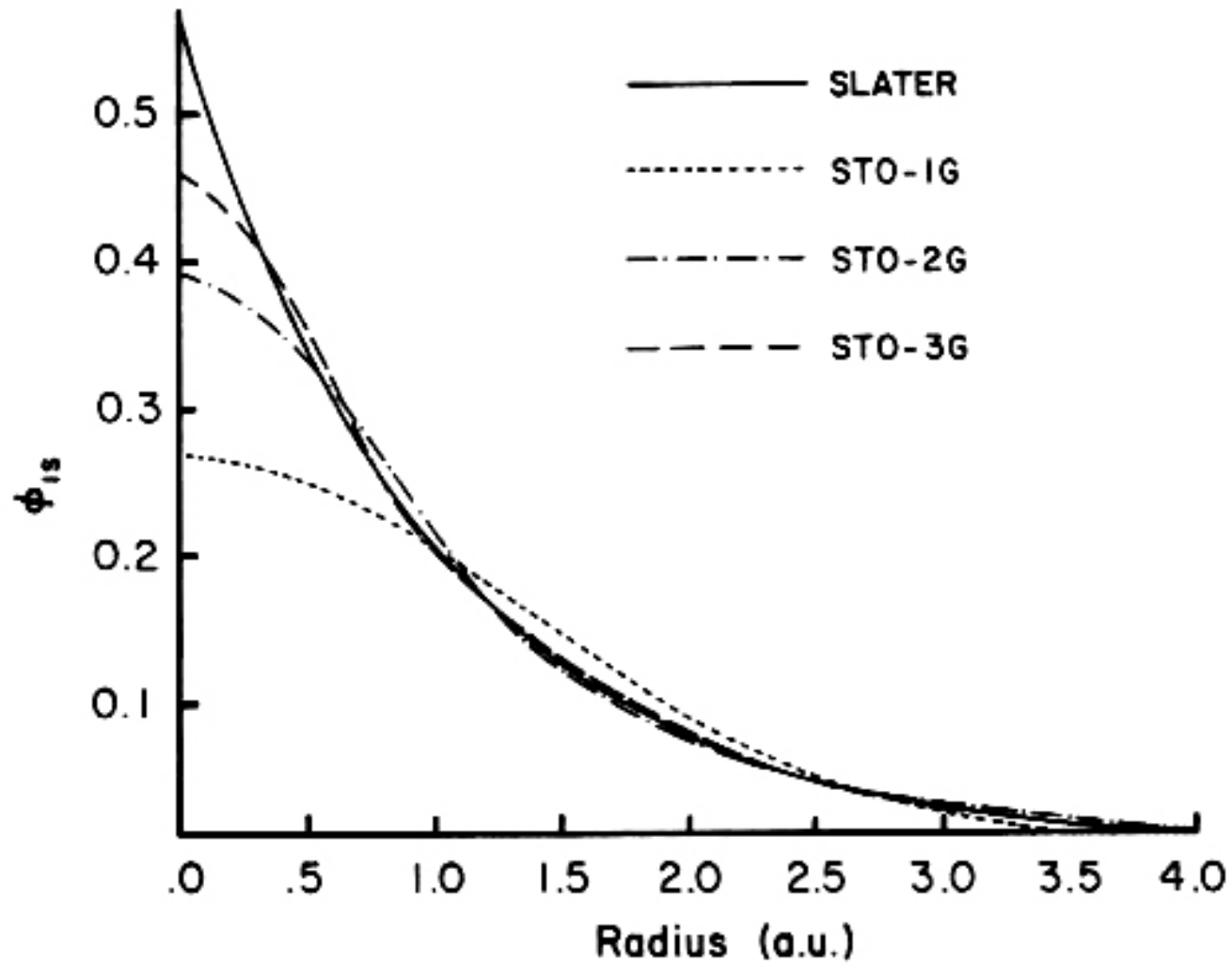
$$\text{Pro } STO - 2G : \quad d_{12} = 0.678914 \quad d_{22} = 0.430129$$

$$\text{Pro } STO - 3G : \quad d_{13} = 0.444635 \quad d_{23} = 0.535328 \quad d_{33} = 0.154329$$

Srovnání Slaterovy a Gaussovy funkce



STO – LG, závislost na L



Exponenty – škálování

Co udělat, pokud chceme ve výpočtech použít jiný orbitální exponent než roven jedné?

Orbitální exponent škáluje funkci v proměnné r . Nemění tedy formu funkce, jen ji expanduje nebo kontrahuje.

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

Pro samotný exponent platí

$$\frac{\zeta'}{\zeta} = \sqrt{\frac{\alpha'}{\alpha}}$$

pro nové α :

$$\alpha = \alpha(\zeta = 1.0) \cdot \zeta^2$$

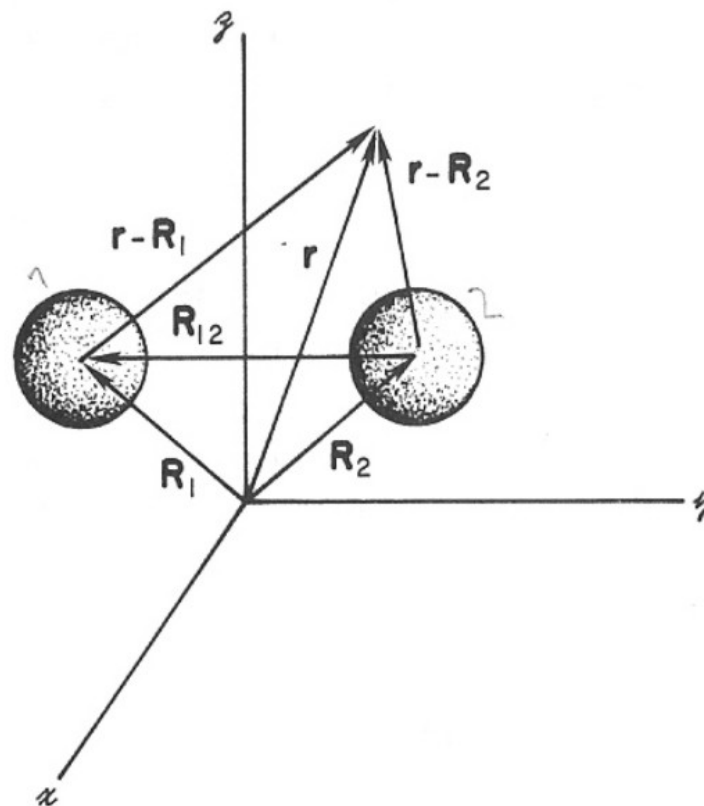
STO – 3G pro H₂

Nejdříve vyberme geometrii úlohy.
Mezijadernou vzdálenost dáme rovnu
experimentální hodnotě 1,4 atomových
jednotek (Bohr).

Jako bázi použijeme STO-3G, která se
skládá ze dvou funkcí ϕ_1 a ϕ_2 , jenž je
každá kontrakcí tří Gaussiánů. Tato
kontrakce je nejlepším nahrazením
Slaterových funkcí s orbitálním
exponentem 1,24

$$\phi_1(\mathbf{r}) \simeq \left(\frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_1|}$$

$$\phi_2(\mathbf{r}) \simeq \left(\frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_2|}$$



STO – 3G pro H₂

Vlnové funkce pak vypadají:

$$\begin{aligned}\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.24, STO - 3G) &= 0.444635\phi_{1s}^{GF}(0.168856) \\ &+ 0.535328\phi_{1s}^{GF}(0.623913) + 0.154329\phi_{1s}^{GF}(3.4252)\end{aligned}$$

Pro překryvovou matici:

$$\begin{aligned}S_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r} \sum_{p=1}^L d_{p\mu}^* \phi_p^{GF*}(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \sum_{q=1}^L d_{q\nu} \phi_q^{GF}(\alpha_{q\nu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ &= \sum_{p=1}^L \sum_{q=1}^L d_{p\mu}^* d_{q\nu} S_{pq}\end{aligned}$$

pro tento konkrétní případ, překryvová matice vypadá takto:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.6593 \\ 0.6593 & 1.0 \end{pmatrix}$$

Matice

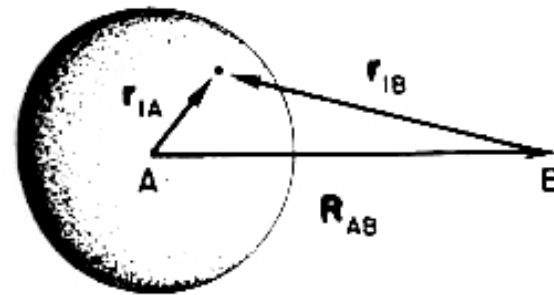
Hamiltonián se skládá ze členů popisující kinetickou energii a coulombovskou atrakci elektronů od prvního a od druhého jádra.

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0.7600 & 0.2365 \\ 0.2365 & 0.7600 \end{pmatrix} \quad \mathbf{V}^1 = \begin{pmatrix} -1.2266 & -0.5974 \\ -0.5974 & -0.6538 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{V}^2 = \begin{pmatrix} -0.6538 & -0.5974 \\ -0.5974 & -1.2266 \end{pmatrix}$$

Core-Hamiltonián je součtem všech těchto členů

$$\mathbf{H}^{core} = \begin{pmatrix} -1.1204 & -0.9584 \\ -0.9584 & -1.1204 \end{pmatrix}$$



$$\langle V^B \rangle = \langle r_{IB}^{-1} \rangle \longrightarrow R_{AB}^{-1}$$

H^{core} představuje matici hamiltoniánu pro jeden elektron v poli jader. Řešení problému vlastních čísel

$$\mathbf{H}^{\text{core}} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}$$

vede k orbitálním energiím a k molekulovým orbitalům.

Z 16-ti možných dvou elektronových integrálů $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ v modelu minimální báze, nabývají tyto integrály pouze čtyř rozdílných hodnot.

$$(11 | 11) = (22 | 22) = 0.7746 \text{ a.u.}$$

$$(11 | 22) = 0.5697 \text{ a.u.}$$

$$(21 | 11) = (22 | 21) = 0.4441 \text{ a.u.}$$

$$(21 | 21) = 0.2970 \text{ a.u.}$$

V naší minimální bázi jsou zde pouze dva molekulární orbitály. S nižší energií, popisující vazebný orbital a mající symetrii σ_g

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}(\phi_1 + \phi_2)$$

a virtuální antivazebný orbital se symetrií σ_u

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}(\phi_1 - \phi_2)$$

Konečná matice koeficientů a konečná hustotní matice pro tento problém bude

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2} & -[2(1-S_{12})]^{-1/2} \end{pmatrix}$$
$$\mathbf{P} = 2 \cdot \begin{pmatrix} (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \\ (1+S_{12})^{-1} & (1+S_{12})^{-1} \end{pmatrix} = 2 \cdot (1+S_{12})^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Příklady

- Př.: Odvod' koeficient $[2(1+S_{12})]^{-1/2}$ a $[2(1-S_{12})]^{-1/2}$ z normalizace bázových funkcí ψ_1 a ψ_2 .
- Řeš H_2^+ s $R=1,4$ a ukaž, že

$$\varepsilon_1 = \frac{H_{11}^{core} + H_{12}^{core}}{1 + S_{12}} = -1.2528$$

$$\varepsilon_2 = \frac{H_{11}^{core} - H_{12}^{core}}{1 - S_{12}} = -0.4756$$

- Použij základní definici hustotní matice a odvod'

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} (1 + S_{12})^{-1} & (1 + S_{12})^{-1} \\ (1 + S_{12})^{-1} & (1 + S_{12})^{-1} \end{pmatrix} = (1 + S_{12})^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Příklady

- Použij Fockovu matici a její koeficienty pro minimální bázi molekuly vodíku a ukaž, že platí

$$F_{11} = F_{22} = H_{11}^{core} + \frac{1}{1+S_{12}} \left[\frac{1}{2}(11|11) + (11|22) + (11|12) - \frac{1}{2}(12|12) \right] = -0.3655$$

$$F_{12} = F_{21} = H_{12}^{core} + \frac{1}{1+S_{12}} \left[-\frac{1}{2}(11|22) + (11|12) + \frac{3}{2}(12|12) \right] = -0.5939$$

- Využij výsledků druhého příkladu z předchozího snímku a ukaž, že orbitální energie minimální báze pro molekulu vodíku, které jsou řešením Roothanových rovnic $\mathbf{FC}=\mathbf{SC}\epsilon$, jsou

$$\epsilon_1 = \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S_{12}} = -0.5782$$

$$\epsilon_2 = \frac{F_{11} - F_{12}}{1 - S_{12}} = +0.6703$$

Příklady

- Ukažte, že celková elektronová energie minimální báze molekuly vodíku je

$$E_0 = \frac{F_{11} + H_{11}^{core} + F_{12} + H_{12}^{core}}{1 + S_{12}} = -1.8310$$

a celková energie zahrnující jadernou repulzi je

$$E_{tot} = -1.1167$$

Transformace do integrálů molekulových orbitalů

Nyní se podívejme jak probíhá transformace od základních integrálů v mluvě funkcí $\{\phi_\mu\}$ k integrálům vyjádřených ve funkcích $\{\psi_i\}$. Vztah mezi těmito sadami funkcí je takovýto

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu, \quad i = 1, 2, \dots, K$$

Transformační proces je tento

$$h_{ij} = (\psi_i | h | \psi_j) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} H_{\mu\nu}^{core}$$

$$(\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} C_{\mu i}^* C_{\nu j} C_{\lambda k}^* C_{\sigma l} (\mu\nu | \lambda\sigma) \\ \sim O(K^5)$$

Transformace do integrálů molekulových orbitalů

Nenulové členy mají hodnoty

$$h_{11} = (\psi_1 | h | \psi_1) = -1.2528$$

$$h_{22} = (\psi_2 | h | \psi_2) = -0.4756$$

$$J_{11} = (\psi_1\psi_1 | \psi_1\psi_1) = 0.6746$$

$$J_{12} = (\psi_1\psi_1 | \psi_2\psi_2) = 0.6636$$

$$J_{22} = (\psi_2\psi_2 | \psi_2\psi_2) = 0.6975$$

$$K_{12} = (\psi_1\psi_2 | \psi_2\psi_1) = 0.1813$$

Transformovaná Fockova matice je dle definice diagonální s diagonálními elementy rovny orbitálním energiím. Tyto energie pro uzavřené slupky jsou

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b 2J_{ib} - K_{ib}$$

Pro náš model

$$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{11} = -0.5782$$

$$\varepsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12} = +0.6703$$

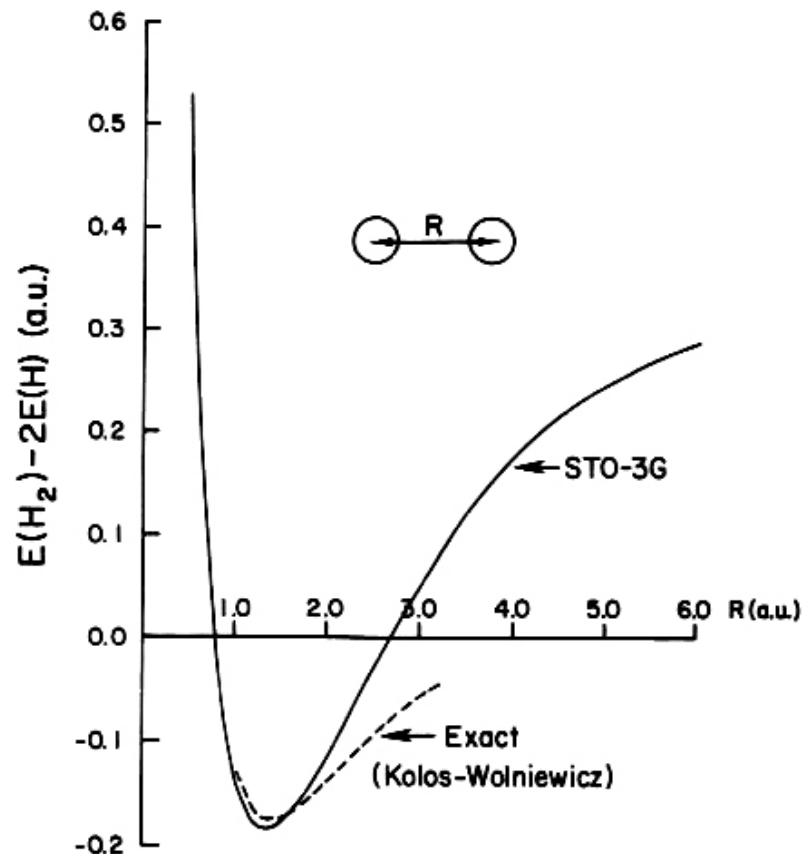
Celková elektronová energie základního stavu $E_0 = 2h_{11} + J_{11} = -1.8310$

A celková energie $E_{tot} = E_0 + 1/R = -1.1167$

Pro H – atom je $E = -0,4666$. Předpokládaná disociační energie je $2(-0,4666) + 1,1167 = 0,1835$, což je 4,99eV. Experimentální hodnota je 4,75eV. Tato shoda je dostačující.

Disociační limita

Hodnoty disociační energie si sice odpovídají, ale potenciálový povrch neodpovídá disociaci na dva vodíkové atomy, pokud jde R k nekonečnu. To není vlastností studovaného systému, ale tím že byl použit restricted closed-shell výpočet.



Disociační limita

Podíváme se na toto chování z analytické stránky (a použijeme-li výsledky z posledních příkladů).

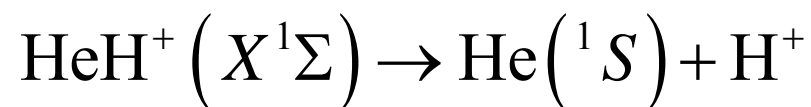
- Pro $R \rightarrow \infty$
- dvou-centrový integrál jde k nule
 - $H_{11} \rightarrow T_{11} + V_{11}^1$
 - další integrály jdou též k nule s výjimkou repulzního integrálu $(\phi_1\phi_1 | \phi_1\phi_1)$

$$\begin{aligned} \text{Potom: } \lim_{R \rightarrow \infty} E_{tot}(R) &= \lim_{R \rightarrow \infty} 2H_{11}^{core} + \frac{1}{2}(\phi_1\phi_1 | \phi_1\phi_1) = \\ &= 2E(H) + \frac{1}{2}(\phi_1\phi_1 | \phi_1\phi_1) = \\ &= -0.9332 + 0.3873 = -0.5459 \end{aligned}$$

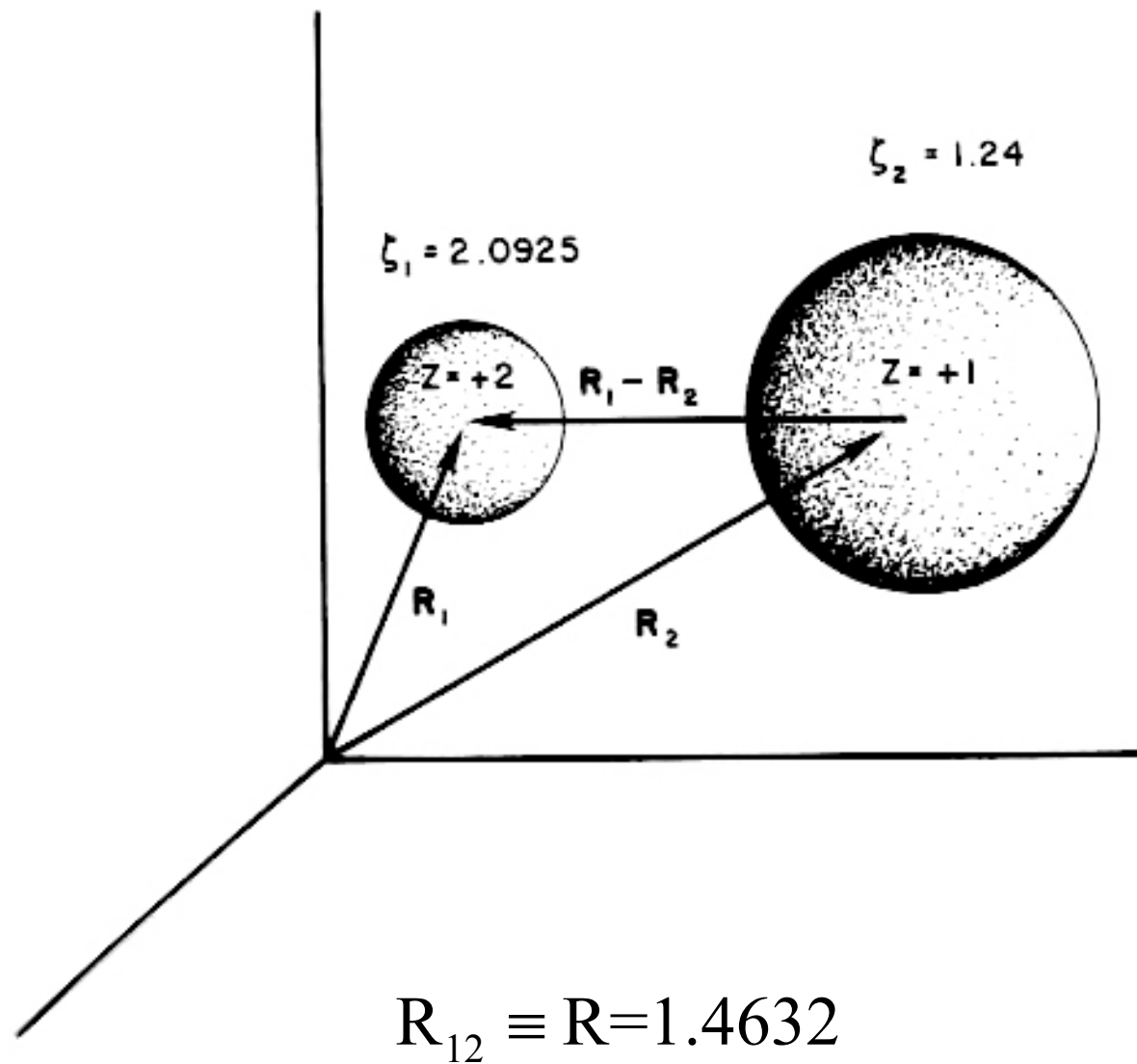
$$H_2 \rightarrow H^\bullet + H^\bullet \quad \left(+H^+ + H^- \right)$$

SCF výpočet na STO-3G HeH⁺

- Tato molekula představuje skupinu různojaderných dvouatomových molekul (molekula vodíku představovala stejnojaderné dvouatomové molekuly).
- nejde o symetrický systém, tudíž nejsou molekulární orbitály předurčeny jednoduše symetrií, jak tomu bylo u H₂
- dobře spektroskopicky prozkoumaná molekula – astronomie (produkt beta rozpadu HT rozptylem protonu)
- základní stav systému disociuje na heliový atom a proton raději než na heliový kation a vodíkový atom



SCF výpočet na STO-3G HeH⁺



$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.4508 \\ 0.4508 & 1.0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{T} = \begin{pmatrix} 2.1643 & 0.1670 \\ 0.1670 & 0.7600 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{V}^1 = \begin{pmatrix} -4.1398 & -1.1029 \\ -1.1029 & -1.2652 \end{pmatrix} \quad \mathbf{V}^2 = \begin{pmatrix} -0.6772 & -0.4113 \\ -0.4113 & -1.2266 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{H}^{core} = \mathbf{T} + \mathbf{V}^1 + \mathbf{V}^2 = \begin{pmatrix} -2.6527 & -1.3472 \\ -1.3472 & -1.7318 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{H}^{core} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}$$

Řešením rovnice $\mathbf{H}^{core}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon$ získáme molekulární orbitaly a jejich energie.

Hodnoty dvouelektronových integrálů stačí vyjádřit jen šesti z nich.

$$(11|11) = 1.3072 \quad (22|11) = 0.6057$$

$$(21|11) = 0.4373 \quad (22|21) = 0.3118$$

$$(21|21) = 0.1773 \quad (22|22) = 0.7746$$

Nyní máme všechny potřebné integrály a matice pro výpočet SCF. Ještě než začneme iterovat, potřebujeme si odvodit transformační matici pro ortonormální báze funkce

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu$$

Ortonormalizace

Existuje několik způsobů ortonormalizace.

Nejznámější (a výše popsáná) Schmidtova procedura používá následující matici

$$\mathbf{X}_{Schmidt} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{S_{12}}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.0 & -0.5050 \\ 0.0 & 1.1203 \end{pmatrix}$$

Př.: Ukažte, že vzniklá báze $\{\phi'_\mu\}$ je ortonormální.

Ortonormalizace

Další dva ortonormalizační – symetrický a kanonický - procesy využívají diagonalizace překryvové matice.

Vlastní čísla překryvové matice jsou $s_1 = 1 + S_{12} = 1,4508$ a $s_2 = 1 - S_{12} = 0,5492$.
Příslušná unitární matice U je

$$U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

Pro obě transformace dále potřebujeme tuto matici

$$\mathbf{s}^{-1/2} = \begin{pmatrix} s_1^{-1/2} & 0 \\ 0 & s_2^{-1/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.8302 & 0.0 \\ 0.0 & 1.3493 \end{pmatrix}$$

Ortonormalizace

Příslušné transformační matice jsou následující:

- symetrická ortonormalizace

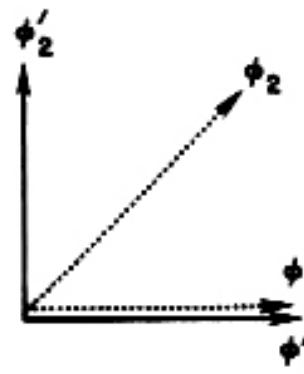
$$\mathbf{X}_{Symmetric} = \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U}\mathbf{s}^{-1/2}\mathbf{U}^+ = \begin{pmatrix} 1.0898 & -0.2596 \\ -0.2596 & 1.0898 \end{pmatrix}$$

- kanonická ortonormalizace

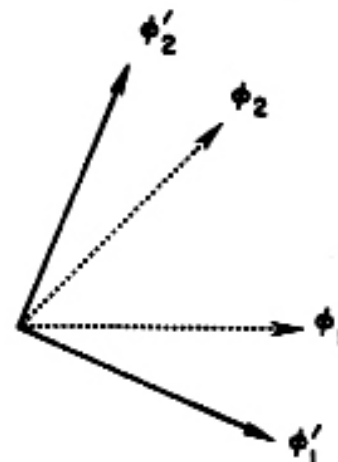
$$\mathbf{X}_{Canonical} = \mathbf{U}\mathbf{s}^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0.5871 & 0.9541 \\ 0.5871 & -0.9541 \end{pmatrix}$$

Ortonormalizace – vztah mezi transformacemi

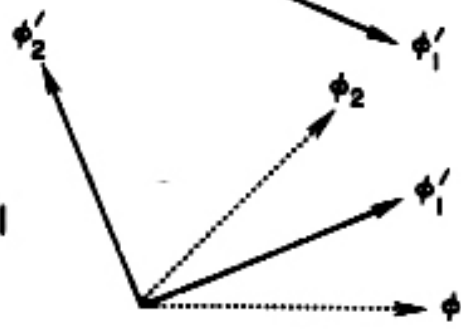
(a) Schmidt



(b) symmetric



(c) canonical



Použijeme-li kanonickou ortonormalizaci, transformované báze funkce jsou

$$\phi'_1 = 0.5871\phi_1 + 0.5871\phi_2$$

$$\phi'_2 = 0.9541\phi_1 - 0.9541\phi_2$$

Nyní začneme SCF iterační proces. Jako první nástřel je vhodné pro Fockovu použít core-Hamiltonián.

$$\mathbf{F} \simeq \mathbf{H}^{core} = \begin{pmatrix} -2.6527 & -1.3472 \\ -1.3472 & -1.7318 \end{pmatrix}$$

Přetransformujeme tuto matici do kanonického ortonormálního bazového prostoru

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}'\mathbf{F}\mathbf{X} = \begin{pmatrix} -2.4397 & -0.5158 \\ -0.5158 & -1.5387 \end{pmatrix}$$

Diagonalizací vyřešíme rovnici $\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}$

Řešením rovnice $\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}$ dostanu matici koeficientů

$$\mathbf{C}' = \begin{pmatrix} 0.9104 & 0.4136 \\ 0.4136 & -0.9104 \end{pmatrix}$$

a dvě vlastní čísla

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} -2.6741 & 0 \\ 0 & -1.3043 \end{pmatrix}$$

Koeficienty původních bázových funkcí pak jsou

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}' = \begin{pmatrix} 0.9291 & -0.6259 \\ 0.1398 & 1.1115 \end{pmatrix}$$

Řešení pro HeH^{++} .

tj.

$$\psi_1 = 0.9291\phi_1 + 0.1398\phi_2$$

$$\psi_2 = -0.6259\phi_1 + 1.1115\phi_2$$

Nyní máme první vypočtenou matici hustotní matici.

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1.7266 & 0.2599 \\ 0.2599 & 0.0391 \end{pmatrix}$$

Diagonalizací této matice by bylo vidět, jak moc jsou elektrony rozmístěny více u helia než u jádra vodíku.

Z matice \mathbf{P} lze vypočíst matici \mathbf{G} , ta je

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 1.2623 & 0.3740 \\ 0.3740 & 0.9890 \end{pmatrix}$$

Př. Ověř, že platí.

Nová Fockova matice

$$\mathbf{F} = \mathbf{H}^{core} + \mathbf{G} = \begin{pmatrix} -1.3904 & -0.9732 \\ -0.9732 & -0.7429 \end{pmatrix}$$

Ted' celý proces opakujeme, dokud nedosáhneme self-konzistence.

Prvky matice hustoty a odpovídající elektronové energie jsou funkcí iteračního čísla. Pro výpočet energie v každém kroku lze použít vzorec

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \left(H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu} \right)$$

musí se použít matice z daného kroku iterace a Fockova matice ještě před zformováním nové.

Př.: vypočti energii po první iteraci $E_1 = -4,142$.

Konečné vlnové funkce a orbitální energie jsou

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0.8019 & -0.7823 \\ 0.3368 & 1.0684 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} -1.5975 & 0 \\ 0 & -0.0617 \end{pmatrix}$$

$$E_0 = -4.227529$$

bez nukleární repulze

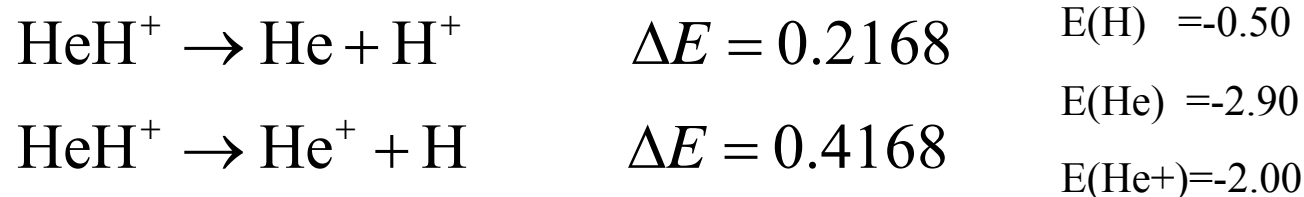
$E = -2.98 \text{ a.u.}$

Z Koopmansova teorému dostáváme hodnoty pro ionizační potenciál a elektronovou afinitu.

$$IP = 1.5975 = 43.5eV$$

$$EA = 0.0617 = 1.7eV$$

Z uvedeného ale neplyne, zda je molekulární systém stabilní. Z dosavadních výsledků lze získat disociační energie následujících procesů



z toho jde vidět, že se molekula rozpadne, tak aby byl zachován closed-shell.

Oproti molekule vodíku je zde chování při rozpadu v pořádku.

$$\mathbf{C}_{R \rightarrow \infty} = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.0 \\ 0.0 & 1.0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{P}_{R \rightarrow \infty} = \begin{pmatrix} 2.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 \end{pmatrix}$$

