

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет математики и информатики
Кафедра информационных и управляющих систем
Направление 09.04.04 Программная инженерия
Магистерская программа управление разработкой программного обеспечения

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
_____ А.В. Бушманов
« _____ » _____ 201__ г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Автоматизация расчетов квантовых свойств воды

Исполнитель студент группы 457-ом	_____	С.Н. Артемьев
	(подпись, дата)	
Руководитель доцент, канд. физ.-мат. наук	_____	В.В. Еремина
	(подпись, дата)	
Руководитель магистер- ской программы проф., доктор техн. наук	_____	Е.Л. Еремин
	(подпись, дата)	
Нормоконтроль доцент, канд. физ.-мат. наук	_____	В.В. Еремина
	(подпись, дата)	
Рецензент профессор, док. физ.-мат. наук	_____	А.Г. Масловская
	(подпись, дата)	
Рецензент доцент, канд. техн. наук	_____	А.Н. Рыбалев
	(подпись, дата)	

Благовещенск 2016

РЕФЕРАТ

Настоящая магистерская диссертация состоит из 72 страниц, 1 таблицы, 11 приложений, библиографического списка из 28 источников, а также из введения и заключения.

АТОМНАЯ ОРБИТАЛЬ, ДЕТЕРМИНАНТ СЛЕЙТЕРА, ИНТЕГРАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР И ЭЛЕКТРОНОВ, ИНТЕГРАЛ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ, ИНТЕГРАЛ МЕЖЭЛЕКТРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ИНТЕГРАЛ ПЕРЕКРЫВАНИЯ, МАТРИЦА ФОКА, МО – ЛКАО, МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРБИТАЛЬ, ПРОЦЕДУРА САМОСОГЛАСОВАНИЯ, СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ И СОБСТВЕННЫЕ ВЕКТОРЫ МАТРИЦЫ ФОКА, УРАВНЕНИЕ ХАРТРИ – ФОКА – РУТААНА, ЭЛЕКТРОН.

Объект разработки: программа, рассчитывающая электронную энергию молекулы воды. *Предмет разработки:* алгоритм по решению уравнения Хартри – Фока – Рутаана для молекулы воды. *Цель работы:* разработка программного обеспечения реализующего квантовые методы для вычисления квантовых свойств молекулы воды, посредством создания компьютерной программы. *Задачи.* 1) Определить необходимый теоретический набор правил предметной области для которой разрабатывается программное обеспечение. В предметной области определить набор входных и выходных данных. 2) Имея теоретический набор правил, определиться со структурой программы и алгоритмами реализации структурной единицы. Выбрать приемлемую среду разработки и язык программирования. 3) Определившись со средой разработки и языком программирования, закодировать алгоритмы. 4) Проверка корректной работоспособности разработанной программы.

					ВКР.145375.090404.ПЗ		
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>			
<i>Разраб.</i>	С.Н. Артемьев				<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	В.В. Еремина				У	2	71
<i>Консульт.</i>					Автоматизация расчетов квантовых свойств воды АмГУ кафедра ИУС		
<i>Н. контр.</i>	В.В. Еремина						
<i>Зав. каф.</i>	А.В. Бушманов						

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Предметная область проводимого исследования	7
1.1 Общая постановка задачи	7
1.2 Вариационный функционал. Вариационный принцип Ритца	9
1.3 Базисные наборы атомных орбиталей	11
1.4 Метод Хартри – Фока и Хартри – Фока – Рутаана	13
1.5 Детерминант слейтера	15
1.6 Спин	16
1.7 Правила Слейтера	18
1.8 Квантовые интегралы над Гауссовыми функциями	19
1.9 Реализация уравнения Хартри – Фока – Рутаана: процедура самосогласованного поля	24
1.10 Прямая процедура самосогласованного поля	25
1.11 Теорема произведения Гауссовых функций	26
1.12 Ограниченные Гауссовы функции	26
1.13 Второе квантование гамильтониана в базисе атомных орбиталей	27
1.14 Теорема Хельмана – Фейнмана	29
1.15 Градиент Хартри – Фока	30
1.16 Уравнение Хартри – Фока – Холла – Рутаана	31
1.17 Матрица плотности вероятности	33
1.18 Анализ заселенности	35
1.19 Анализ заселенности по зарядам подходящим по потенциалу	36
2 Программное и алгоритмическое обеспечение решения ЗАДАЧИ	38
2.1 Обзор существующих программных продуктов, реализующих квантовые расчеты	38
3. Подробное описание разработанного программного продукта	43
3.1 Характеристика структуры и возможностей программы	43

					ВКР.145375.090404.ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		3

3.2 Результаты расчета по вычислению полной энергии электронов в молекуле воды	49
3.3 Аналитический вид Гауссовой функции	50
3.4 Результаты расчета по вычислению функций молекулярных орбиталей молекулы воды	50
Заключение	54
Библиографический список	56
Приложение А	59
Приложение Б	60
Приложение В	61
Приложение Г	62
Приложение Д	63
Приложение Е	64
Приложение Ж	65
Приложение К	66
Приложение Л	68
Приложение М	69
Приложение Н	70

ВВЕДЕНИЕ

По большей части физиков XX столетия удивило не предложенное в 1926 г. Эрвином Шредингером его уравнение, описывающее состояние микрочастицы, а то, что результат его решения для атома водорода безупречно описывал длины волн этого вещества в спектрах излучения для различных диапазонов, которые в свою очередь ранее были получены эмпирически и обобщены Иоганном Бальмером, Йохансенем Ридбергом и Вальтером Ритцем в формулу Бальмера – Ридберга. Данное события вдохновило физиков на дальнейшее развитие квантовой механики.

Появление приближенных методов связано с необходимостью уйти от прямого решения уравнения Шредингера. Уход от прямого решения вызван временем, которое тратится на вычисления. Выбор волновой функции существенно влияет на точность решения уравнения Шредингера, в том числе определенный выбор может породить вполне точное решение.

Без использования электронно-вычислительных машин, в современном мире по большей части супер компьютеров, не было бы плодов, которые могло бы использовать общество исследователей. Коммуникация с этими машинами реализуется посредством языка понятного человеку и машине.

Несмотря на то, что на сегодняшний момент [15] существует достаточно солидный перечень программ, библиотек реализующих квантовые методы, написание новых программ для квантово-химических расчетов и расчетов физики твердого тела не теряет своей актуальности, лишь бы увеличивались вычислительные мощности процессоров электронно-вычислительных машин. В действительности, одни программы могут учитывать одни параметры, но не учитывать другие, другие программы – иначе. Так в программе Abinit по расчету кристаллических периодических структур проблематично будет снабдить структуру дефектом, особенно объемным и исследовать ее. Кроме того, не все программы позволяют моделировать внешнее температурное, электрическое и магнитное поля, задавать эти поля не только постоянными, но и переменными. Малое количество программ реализует вычисление релятивистских частиц.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						5
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

Основные характеристики, которые получают, используя квантовые расчеты – длины волн в спектрах излучения, энергию химических связей: основных, возбужденных состояний, энергию ионизации. Одной из задач физики, которую решают через квантово-химические расчеты, является поиск новых веществ и наноматериалов.

Объект разработки: программа, рассчитывающая электронную энергию молекулы воды.

Предмет разработки: алгоритм по решению уравнения Хартри – Фока – Рутаана для молекулы воды

Цель работы – разработка программного обеспечения реализующего квантовые методы для вычисления квантовых свойств молекулы воды, посредством создания компьютерной программы.

Задачи.

- 1 Определить необходимый теоретический набор правил предметной области для которой разрабатывается программное обеспечение. В предметной области определить набор входных и выходных данных. Провести обзор существующих программных продуктов
- 2 Имея теоретический набор правил, определиться со структурой программы и алгоритмами реализации структурной единицы. Выбрать приемлемую среду разработки и язык программирования.
- 3 Определившись со средой разработки и языком программирования, закодировать алгоритмы.
- 4 Проверка корректной работоспособности разработанной программы.

Апробация магистерской диссертации. Элементы настоящей магистерской диссертации апробировались на конференциях ФФПИО (Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование) 2012 и 2013 года на секциях теоретическая физика. Магистерская диссертация апробировалась в том виде, в котором она излагает поставленную научным руководителем тематику в 2015 года на дне науки Амурского государственного университета и 2015 году, также на дне науки и на конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее», организованная на базе ДВКУ.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		6

1 ПРЕДМЕТНАЯ ОБЛАСТЬ ПРОВОДИМОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Общая постановка задачи

Как известно, для нахождения каких-либо измеримых физических характеристик в квантовой механике необходимо решить задачу на собственные значения и собственные функции (векторы). Так решение задачи на собственные значения гамильтониана молекулярной системы (1) [1, 6, 8, 12, 13. 2, 3]

$$\begin{aligned} H &= - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{R_{Ai}} + \\ &+ \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=A+1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}, \\ T_N &:= - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2, \\ T_e &:= - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, \\ V_{Ne} &:= - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{R_{Ai}}, \\ V_{ee} &:= \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \\ V_{NN} &:= \sum_{A=1}^N \sum_{B=A+1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}, \end{aligned} \tag{1}$$

где N и n – количество ядер и электронов в молекулярной системе соответственно, M_A – масса A -того ядра, m – масса электрона, Z_A – заряд A -того ядра, R_{Ai} – среднее расстояние между A -м ядром и i -м электроном, R_{AB} – расстояние между A -м и B -м ядрами и, наконец, \hbar и e – постоянная Планка над 2π и заряд электрона соответственно, T_N – оператор кинетической энергии ядер, T_e – оператор кинетической энергии электронов, V_{Ne} – оператор взаимодействия ядер с электронами, V_{ee} – оператор взаимодействия электрона с электроном, V_{NN} – оператор взаимодействия ядра с ядром, приведет к нахождению энергии этой системы, а собственной функцией

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						7
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

(вектором) будет являться волновая функция ψ . Так задача на поиск собственных значений для гамильтониана (1) сводится к решению стационарного уравнения Шредингера (2).

$$H\psi = E\psi \quad (2)$$

В системе единиц Хартри, где принято $m = e = \hbar = 1$ гамильтониан (1) упрощается к виду (3)

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \\
 & + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=A+1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \\
 T_N := & - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2, \\
 T_e := & - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2, \\
 V_{Ne} := & - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}}, \\
 V_{ee} := & \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \\
 V_{NN} := & \sum_{A=1}^N \sum_{B=A+1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}},
 \end{aligned} \quad (3)$$

Поскольку уравнение (2) с гамильтонианом (3) сложно для численного решения вводят приближение Борна – Оппенгеймера согласно которому, электроны всегда успевают перестроиться при движении своих ядер и таким образом движение ядер не как не влияет на электроны, поэтому уравнение (2) можно разделить на ядерное и электронное уравнение, в результате чего гамильтониан (3) приведет к гамильтониану (4)

$$H = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B=A+1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (4)$$

Волновая функция ψ разделяется в произведение ядерной и электронной волновых функций $\psi_{\text{nuc}}\psi_{\text{elec}}$. Ядерный гамильтониан (5) по-прежнему будет выглядеть как

$$H = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2. \quad (5)$$

Основная проблема – рассчитать собственное значение и собственную функцию (вектор) электронного гамильтониана. В дальнейшем всегда можно учесть собственное значение и функцию ядерного гамильтониана. Оператор межядерного отталкивания, являющийся константой, также можно учесть потом. Таким образом, интересующий нас, электронный гамильтониан (6) будет выглядеть как

$$H = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (6)$$

Обычно группируют 1-е и 2-е слагаемое и в результате получают

$$H = - \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}},$$

$$h_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (7)$$

$$H = - \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}.$$

1.2 Вариационный функционал. Вариационный принцип Ритца

При поиске собственных значений и функций (векторов) молекулярного гамильтониана удобно перейти к функционалу энергии (8):

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \psi^* H \psi dq}{\int \psi^* \psi dq} \quad (8)$$

Этот переход оправдан [7, С. 33 – 54], постольку, поскольку нам не известна точная волновая функция ψ_{prec} , которая бы определила самое низкое собственное значение гамильтониана E_{min} и которую невозможно найти аналитически. Невозможность аналитического нахождения волновой функции говорит о том, что нужно брать пробную волновую функцию ψ . Чем лучше выбрана волновая функция, тем ближе собственное значение E (9) гамильтониана к его точному значению E_{min} :

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq \frac{\langle \psi_{\text{prec}} \psi | H | \psi_{\text{prec}} \psi \rangle}{\langle \psi_{\text{prec}} \psi | \psi_{\text{prec}} \psi \rangle} = E_{\text{min}}. \quad (9)$$

Для предания гибкости пробной волновой функции пробную волновую функцию можно представить из собственных соображений с варьируемыми параметрами C_1, C_2, \dots, C_s или в виде линейной комбинации независимых волновых функций (10)

$$\psi = \sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} \phi_{\lambda}. \quad (10)$$

где от величины s (количества независимых волновых функций) зависит наилучшее приближение пробной волновой функции составляющей линейную комбинацию (10) к точной. В результате подстановки линейной комбинации (10) в функционал энергии (9) получают:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \sum_{\mu=1}^s C_{\mu} \phi_{\mu} | H | \sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} \phi_{\lambda} \rangle}{\langle \sum_{\mu=1}^s C_{\mu} \phi_{\mu} | \sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} \phi_{\lambda} \rangle} = \\ &= \frac{\int (\sum_{\mu=1}^s C_{\mu} \phi_{\mu})^* H (\sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} \phi_{\lambda}) dq}{\int (\sum_{\mu=1}^s C_{\mu} \phi_{\mu})^* (\sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} \phi_{\lambda}) dq} = \\ &= \frac{\sum_{\lambda=1}^s \sum_{\mu=1}^s C_{\mu}^* C_{\lambda} \int \phi_{\lambda}^* H \phi_{\mu} dq}{\sum_{\lambda=1}^s \sum_{\mu=1}^s C_{\mu}^* C_{\lambda} \int \phi_{\lambda}^* \phi_{\mu} dq} = \frac{\sum_{\lambda=1}^s \sum_{\mu=1}^s C_{\mu}^* C_{\lambda} H_{\lambda\mu}}{\sum_{\lambda=1}^s \sum_{\mu=1}^s C_{\mu}^* C_{\lambda} S_{\lambda\mu}}, \\ &\sum_{\lambda=1}^s \sum_{\mu=1}^s C_{\mu}^* C_{\lambda} H_{\lambda\mu} - E \sum_{\lambda=1}^s \sum_{\mu=1}^s C_{\mu}^* C_{\lambda} S_{\lambda\mu} = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

Из (11) следует (12)

$$\sum_{\lambda=1}^s \sum_{\mu=1}^s C_{\mu}^* C_{\lambda} H_{\lambda\mu} - E \sum_{\lambda=1}^s \sum_{\mu=1}^s C_{\mu}^* C_{\lambda} S_{\lambda\mu} = 0, \quad (12)$$

Дифференцируя данное (12) по C_{μ}^* или по C_{λ} , получают (13)

$$\sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} H_{\lambda\mu} - \frac{\partial E}{\partial C_{\mu}^*} \sum_{\lambda=1}^s \sum_{\mu=1}^s C_{\mu}^* C_{\lambda} S_{\lambda\mu} - E \sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} S_{\lambda\mu} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, s. \quad (13)$$

Поскольку при минимуме энергии $-\partial E / \partial C_{\mu}^* = 0$ для $\mu = 1, 2, \dots, s$, то из (13) получается (14):

$$\sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} H_{\lambda\mu} - E \sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} S_{\lambda\mu} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, s, \quad (14)$$

$$\sum_{\lambda=1}^s C_{\lambda} (H_{\lambda\mu} - ES_{\lambda\mu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, s.$$

Тривиальное решение уравнения (14) при $C_{\lambda} = 0$ при $\lambda = 1, 2, \dots, s$ не допускают, что само собой разумеется; допускают что

$$H_{\lambda\mu} - ES_{\lambda\mu} = 0, \quad \lambda = 1, 2, \dots, s, \quad \mu = 1, 2, \dots, s, \quad (15)$$

что равносильно вычислению определителя (16)

$$\det(H_{\lambda\mu} - ES_{\lambda\mu})_{ss} = 0, \quad (16)$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1s} - ES_{1s} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2s} - ES_{2s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{s1} - ES_{s1} & H_{s2} - ES_{s2} & \dots & H_{ss} - ES_{ss} \end{vmatrix} = 0.$$

Решение уравнения (16) определяет s значений энергии E , наименьшее из которых является основным состоянием молекулярной системы, остальные – возбужденными состояниями.

1.3 Базисные наборы атомных орбиталей

1.3.1 Водородоподобный тип атомных орбиталей

Для нахождения приближенной с заданной степенью точности волновой функции какой-либо молекулы (молекулярную орбиталь (МО)) [8], [7, С. 443 – 444] можно использовать в качестве базисных функций в линейной комбинации (10) атомные водородоподобные орбитали, тогда молекулярная орбиталь, собственно волновая функция этой молекулы, будет выражено согласно (10) как

$$MO = c_1 AO_{\text{atom } 1} + c_2 AO_{\text{atom } 2} + \dots + c_s AO_{\text{atom } s}. \quad (17)$$

Ниже приведен список (18.1–18.14) нескольких первых атомных орбиталей, где Z – атомный номер, $a = \hbar^2/me^2$ – Боровский радиус, равный $0,53 \times 10^{-7}$ мм, r, φ, θ – сферические координаты.

$$1s = \pi^{-1/2} (Z/a)^{3/2} \exp(-Zr/a) \quad (18.1)$$

$$2s = 4^{-1} (2\pi)^{-1/2} (Z/a)^{3/2} (2 - Zr/a) \exp(-Zr/2/a) \quad (18.2)$$

$$2p_x = 4^{-1} (2\pi)^{-1/2} (Z/a)^{5/2} r \exp(-Zr/2/a) \sin \theta \cos \varphi \quad (18.3)$$

$$2p_y = 4^{-1} (2\pi)^{-1/2} (Z/a)^{5/2} r \exp(-Zr/2/a) \sin \theta \sin \varphi \quad (18.4)$$

$$2p_z = 4^{-1} (2\pi)^{-1/2} (Z/a)^{5/2} r \exp(-Zr/2/a) \cos \theta \quad (18.5)$$

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		11

$$3s = 81^{-1}(3\pi)^{1/2} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(27 - 18Zr/a + 2\left(\frac{Zr}{a}\right)^2\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right) \quad (18.6)$$

$$3p_x = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right) \sin\theta \cos\varphi \quad (18.7)$$

$$3p_y = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right) \sin\theta \sin\varphi \quad (18.8)$$

$$3p_z = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right) \cos\theta \quad (18.9)$$

$$3d_z^2 = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} \left(\frac{Z}{a}\right) r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right) (3\cos^2\theta - 1) \quad (18.10)$$

$$3d_{xz} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right) \sin\theta \cos\theta \cos\varphi \quad (18.11)$$

$$3d_{yz} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right) \sin\theta \cos\theta \sin\varphi \quad (18.12)$$

$$3d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right) \sin^2\theta \cos 2\varphi \quad (18.13)$$

$$3d_{xy} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right) \sin^2\theta \sin 2\varphi \quad (18.14)$$

1.3.2 Гауссов тип атомных орбиталей

Гауссов тип атомных орбиталей наиболее применим в расчетах, т.к., как показывает практика, дает наиболее удачную пробную волновую функцию. Гауссов тип орбиталей в декартовых координатах, центрированных на атоме A с орбитальной экспонентой ζ и не отрицательными целыми l , m и n определяется как (19):

$$\phi_A(r) = N(x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n \exp(-\zeta(\mathbf{r} - \mathbf{A})^2), \quad (19)$$

$$N = \left(\frac{2\zeta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(8\zeta)^{l+m+n} l! m! n!}{(2l)! (2m)! (2n)!}\right]^{\frac{1}{2}},$$

где при $l = m = n = 0$ задается орбиталь s -типа, при $l + m + n = 1$ – орбиталь p -типа. Для s и p -типов орбиталей $\zeta = 1,0$.

1.3.3 Слейтеровский тип атомных орбиталей

Это один из видов базисного набора функций, используемых в качестве атомных орбиталей в рамках метода МО – ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей). Общий вид функции представлен формулой (20):

$$\chi_{\zeta nlm}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n^*-1} \exp(-\zeta r), \quad (20)$$

где N – коэффициент нормализации, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – сферическая гармоника, n^* – эффективное главное квантовое число, r – расстояние между электроном и ядром, ζ – орбитальная экспонента, равная $(Z - s)/n^*$, где Z – заряд ядра, s – константа экранирования, n^* – эффективное квантовое число, которое зависит от главного квантового числа и определяется эмпирически, соотношения которого с n приведены в *таблице 1*.

Таблица 1 – Соотношения n и n^*

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Для того чтобы рассчитать константу экранирования s все электроны делят на группы, каждая из которых имеет свою константу экранирования, а именно:

(1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (4f); (5s, 5p) и так далее.

Получается, что s - и p -орбитали одной и той же оболочки группируются вместе, а d - и f -орбитали – отдельно. Предполагается, что порядок оболочек в атоме следует в указанном выше порядке.

Постоянная экранирования s состоит из суммы следующих вкладов: 0,35 от каждого электрона в рассматриваемой группе, если рассматриваемая группа – 1s, то 0,3. 0,85 от каждого электрона ближайшей внутренней оболочки, если рассматривается s - и p -оболочка. 1 от каждого электрона последующих внутренних оболочек. 1 от каждого электрона всех внутренних оболочек, если рассматривается d - и f -оболочка.

1.4 Метод Хартри – Фока и Хартри – Фока – Рутаана

Метод Хартри – Фока [6, 8] позволяет найти самую подходящую с заданной степенью точности волновую функцию молекулы не пренебрегая принципом Паули, используя приближение молекулярных орбиталей, причем на несколько поряд-

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						13
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

ков быстрее, чем обычного решения уравнения Шредингера. Суть метода – решение одноэлектронного уравнения Хартри – Фока в самосогласованном усредненном поле создаваемом электронами и ядрами рассматриваемой молекулярной системы. Для того чтобы волновая функция молекулярной системы была антисимметричной ее нужно представить в виде детерминанта Слейтера (21) молекулярных функций благодаря чему и будет удовлетворен принцип Паули.

$$\psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{n_{\text{elec}}!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_n) & \chi_2(\mathbf{r}_n) & \cdots & \chi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}, \quad (20)$$

где функция $\chi_i(\mathbf{r}_j)$ представляет из себя произведение пространственной $\phi_i(\mathbf{r}_j)$ и спиновой $\eta_\xi(\sigma)$ волновых функций (21).

$$\eta_\alpha(\sigma) = \begin{cases} 1, & \text{если спин } \alpha \\ 0, & \text{если спин } \beta' \end{cases}, \quad \eta_\beta(\sigma) = \begin{cases} 0, & \text{если спин } \alpha \\ 1, & \text{если спин } \beta' \end{cases} \quad (21)$$

Подставив выражения гамильтониана (7) в вариационный функционал (8) при использовании волновой функции (20), получим

$$E_{SD} = \int \psi^* \left\{ \sum_{i=1}^n h_i \right\} \psi \, d\mathbf{x} + \int \psi^* \left\{ \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right\} \psi \, d\mathbf{x}, \quad (22)$$

$$E_{SD} = \sum_{i=1}^n \left\{ \int \psi^* h_i \psi \, d\mathbf{x}_i \right\} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \left\{ \int \psi^* \frac{1}{r_{ij}} \psi \, d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \right\},$$

Энергия Хартри – Фока определяется формулой (23) и (23.1):

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \langle i|h|i \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle ii|jj \rangle - \langle ij|ji \rangle, \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} \langle i|h|i \rangle &= \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \, d\mathbf{x}_1, \\ \langle ij|kl \rangle &= \iint \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \chi_l(\mathbf{x}_2) \, d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (23.1)$$

Для минимизации энергии Хартри – Фока, можно использовать метод неопределенных множителей Лагранжа, где мы используем функционал \mathcal{L} (24):

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		14

$$\mathcal{L}[\{\chi_i\}] = E_{HF}[\{\chi_i\}] - \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \epsilon_{ij} (\langle i|j \rangle - \delta_{ij}), \quad (24)$$

где ϵ_{ij} – неопределенные множители Лагранжа, $\langle i|j \rangle$ – интеграл перекрывания между спиновыми орбиталями i и j , равный $\int \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x}$. Результирующее уравнение будет выглядеть как (25):

$$F_{\mu\nu}^{\chi}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (25)$$

где

$$F_{\mu\nu}^{\chi} = H_{\mu\nu}^{\chi} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\nu|\sigma\nu)],$$

$$H_{\mu\nu}^{\chi} = \left\langle \chi_{\mu} \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \chi_{\nu} \right\rangle, \quad (25.1)$$

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \left\langle \chi_{\mu} \chi_{\sigma} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_{\nu} \chi_{\lambda} \right\rangle$$

Блок-схема алгоритма Хартри – Фока приведена в *приложении А*.

1.5 Детерминант слейтера

Рассматривая N -электронную квантовую систему (атом или молекулу), в которой волновая функция системы будет являться функцией $4N$ координат $\Phi(q_1, q_2, q_3, q_N)$, где q_i – совокупность $3N$ пространственных координат \mathbf{r} электрона i и его спина s . $\Phi(q_1, q_2, q_3, q_N)$ (20, 26), согласно методу Хартри – Фока, состоит в представлении этой функции в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных функций $\varphi_j(q_i)$, $j = 1, 2, 3 \dots M$ (число M может быть равно или больше числа электронов N):

$$\Phi(q_1, q_2, q_3, q_N) = \hat{A} \prod_{i=1}^M \varphi_{j(i)}(q_i), \quad (26)$$

Если число одноэлектронных функций M , используемых для представления Φ , равно числу электронов, существует только один способ выбора детерминанта (20). Однако, если $M > N$, то выбор функций, на которых может находиться электрон, не единственный и существует несколько способов построения выражения (20).

В системе H_3^+ – 3 протона (которые в приближении Борна – Оппенгеймера считаются неподвижными) и 2 электрона. Для определенности можно считать, что ядра атомов образуют равносторонний треугольник, т.е. атомы Н абсолютно эквивалентны. Очевидно, что в качестве одноэлектронных функций удобно выбрать одноэлектронные функции, центрированные на атомах Н, например 1s-орбитали атомов водорода (хотя это только один из возможных способов задания одноэлектронных функций).

1.6 Спин

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что поведение системы электронов зависит от того, в каком спиновом состоянии находится каждый из них. Например, поведение пары электронов с параллельными спинами совершенно не похоже на поведение той же пары электронов с антипараллельными спинами. Если в случае двух электронов можно рассмотреть эти два случая отдельно, то в случае многоэлектронной системы это невозможно. Используем для описания такой молекулы иной прием. Поскольку каждый электрон характеризуется своим направлением спина, будем считать, что волновая функция отдельного электрона зависит не только от пространственных координат \mathbf{r} , но и от спиновой координаты σ . Пусть отдельный (например, изолированный) электрон i описывается волновой функцией φ :

$$\varphi = \varphi(\mathbf{r}_i, \sigma). \quad (27)$$

\mathbf{r}_i – пространственные координаты электрона i , σ_i – его спиновая переменная. Т.к. проекция спина электрона s_z может принимать только два значения, $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$), то спиновая переменная также принимает только два значения, пусть эти значения будут α и β . Посему, $\varphi(\mathbf{r}_i, \alpha)$ означает, что пространственное распределение электрона описывается величиной $\varphi(\mathbf{r}_i)$, а его спиновый момент сонаправлен с осью z .

В системе сильно взаимодействующих электронов спин отдельного электрона не сохраняется, так как закон сохранения спина действует только в изолированной системе. Постоянным остается только полный спин всей молекулы. Однако, этот факт можно учесть, задавая одноэлектронные функции по (27) и строя из них полную волновую функцию так, чтобы она имела правильный полный спин.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		16

Использование спиновой координаты позволяет сопоставить всем электронам нужные спины и «не потерять» их в процессе математических преобразований. Если этого не сделать и рассматривать волновые функции электронов только в зависимости от пространственных координат, упускается важный физический эффект, наблюдаемый в эксперименте: поведение электронов, в том числе энергия и пространственное распределение, которые зависят от взаимного направления их спинов.

Допустим, что спин и пространственные переменные независимы и волновую функцию отдельного электрона можно представить в виде произведения двух независимых функций:

$$\varphi(r, \sigma) = \varphi(r)\eta_{\zeta}(\sigma), \quad (27)$$

$\eta_{\zeta}(\sigma)$ – спиновая волновая функция электрона со спином ζ , то есть волновая функция, определяющая вероятность обнаружить данный электрон со спином $\sigma = \zeta$. Явный вид этой функции не ясен, но она может принимать только строго определенные значения:

$$\eta_{\alpha}(\sigma) = \begin{cases} 1, & \text{если спин } \alpha \\ 0, & \text{если спин } \beta \end{cases}, \quad \eta_{\beta}(\sigma) = \begin{cases} 0, & \text{если спин } \alpha \\ 1, & \text{если спин } \beta \end{cases} \quad (28)$$

Такие обозначения удобны при проведении процедуры интегрирования, т.к. в этом случае интегрирование заменяется суммированием функций $\eta_{\zeta}(\sigma)$. Для простоты часто используют более короткую запись для обозначения функций, зависящих от спина:

$$\varphi(\mathbf{r}_i)\eta_{i\alpha}(\sigma) \rightarrow \varphi(i)\alpha(i), \quad (29)$$

$$\varphi(\mathbf{r}_i)\eta_{i\beta}(\sigma) \rightarrow \varphi(i)\beta(i). \quad (30)$$

Смысл записи (29) состоит в том, что пространственная вероятность обнаружения электрона i описывается квадратом модуля функции $\varphi_i(\mathbf{r})$, а его проекция спина в этом состоянии $+\hbar/2$, то есть α .

Спиновая часть волновой функции является для операторов \hat{h} – оператора учитывающего кинетическую энергию электрона и взаимодействия электрона с ядром, и \hat{G} – оператора взаимодействия пары электронов, просто постоянным множителем, который можно вынести за скобки. Эта часть, однако, будет иметь значение

при проведении интегрирования по всем координатам электронов, включая спиновые переменные.

1.7 Правила Слейтера

Рассмотрим приемы работы с детерминированными волновыми функциями, детерминантами Слейтера. Существует несколько простых правил, значительно упрощающих вычисления с такими функциями. Они касаются действия единичного оператора и операторов \hat{h} и \hat{G} на произвольные функции вида (20) и называются правилами Слейтера. Правила проверяются непосредственной подстановкой. И так, пусть Ψ волновая функция типа (20) в виде детерминанта Слейтера, построенная из ортонормированных функций φ , тогда выполняются следующие соотношения:

- 1 Интеграл вида $\langle \Psi | \Psi \rangle$ – интеграл перекрытия такой, что

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi dq = 1 \quad (31)$$

- 2 Если оператор \hat{h} – любой оператор, зависящий от координат только одного электрона, например, оператор кинетической и электрон-ядерной энергии, то интегралы вида $\langle \Psi | \hat{h} | \Psi \rangle$ есть:

$$\langle \Psi | \hat{h} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{\text{ЧБФ}} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^* \hat{h} \varphi_i dq = \sum_{i=1}^{\text{ЧБФ}} \hat{h}_{ii}, \quad (32)$$

где ЧБФ – число базисных функций.

- 3 Интеграл межэлектронного взаимодействия:

$$\langle \Psi | \hat{G} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{\text{ЧБФ}-1} \sum_{j=2}^{\text{ЧБФ}} (\langle \varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle \delta_{\eta(i), \eta(j)}) =, \quad (33)$$

$$= \sum_{i=1}^{\text{ЧБФ}-1} \sum_{j=2}^{\text{ЧБФ}} (J_{ij} - K_{ij} \delta_{\eta(i), \eta(j)}), \quad (34)$$

где

$$J_{ij} = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle = \int \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (35)$$

– кулоновский интеграл,

$$K_{ij} = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle = \int \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_j(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (36)$$

– обменный интеграл. Величина $\delta_{\eta(i),\eta(j)}$ равна 1, если спины электронов i и j совпадают, и равны нулю, если они противоположны.

1.8 Квантовые интегралы над Гауссовыми функциями

Для решения уравнения Рутаана (или Хартри – Фока – Рутаана) (25) требуется вычислять и необходимо заполнять матрицу Фока молекулярными интегралами. Как было указано выше, молекулярными интегралами являются интеграл перекрывания, интеграл кинетической энергии, интеграл взаимодействия электрона с ядром и интеграл межэлектронного взаимодействия. Для аппроксимации орбиталей водородного или слэйтеровского типа используют их разложение в линейную комбинацию орбиталей Гауссова типа. Гауссов тип орбиталей оказывается удобным для расчета ряда молекулярных интегралов аналитически. Аналитическое значение интеграла дает выигрыш в скорости расчета, дабы молекулярных интегралов достаточно много и вычисления их следует повторять каждую итерацию в процессе процедуры самосогласования.

1.8.1 Интеграл перекрывания

Если $\phi_A(\mathbf{r})$ атомная -орбиталь центрированная на атоме A , а $\phi_B(\mathbf{r})$ – на B , то интеграл перекрывания определяется как

$$\begin{aligned} \langle A|B \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) = & (37) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \exp(-\alpha_1(\mathbf{r} - \mathbf{A})^2) \exp(-\alpha_2(\mathbf{r} - \mathbf{B})^2) = \\ &= \exp(-\eta_P(\mathbf{A} - \mathbf{B})^2) \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \exp(-\gamma_P(\mathbf{r} - \mathbf{P})^2) = \\ &= \pi^{3/2} \gamma_P^{-3/2} \exp(-\eta_P(\mathbf{A} - \mathbf{B})^2) , \end{aligned}$$

где

$$\eta_P = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad \gamma_P = \alpha_1 + \alpha_2, \quad P = \frac{1}{\gamma_P} (\alpha_1 A + \alpha_2 B). \quad (38)$$

Для -орбиталей необходимо учесть, что

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		19

$$(x - A_x)^l e^{-\alpha(x-A_x)^2} = \frac{l!}{2^l} \sum_{i=0}^{[l/2]} \frac{1}{i! (l-2i)! \alpha^{l-i}} \frac{\partial^{l-2i}}{\partial A_x^{l-2i}} e^{-\alpha(x-A_x)^2}. \quad (39)$$

и тогда

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{B} \rangle_x = \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x - A_x)^{l_1} e^{-\alpha_1(x-A_x)^2} (x - B_x)^{l_2} e^{-\alpha_2(x-B_x)^2} = \quad (40)$$

$$= \frac{l_1! l_2!}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i_1=0}^{[l_1/2]} \sum_{i_2=0}^{[l_2/2]} [i_1! i_2! (l_1 - 2i_1)! (l_2 - 2i_2)! \alpha_1^{l_1-i_1} \alpha_2^{l_2-i_2}]^{-1} \times$$

$$\times \frac{\partial^{l_1-2i_1}}{\partial A_x^{l_1-2i_1}} \frac{\partial^{l_2-2i_2}}{\partial B_x^{l_2-2i_2}} e^{-\eta_P(A-B)^2},$$

$$\frac{\partial^{j_1}}{\partial A_x^{j_1}} \frac{\partial^{j_2}}{\partial B_x^{j_2}} e^{-\eta_P(A-B)^2} = (-1)^{j_1} \eta_P^{j_1/2} H_j[\sqrt{\eta_P}(A_x - B_x)] e^{-\eta_P(A-B)^2} = \quad (41)$$

$$= (-1)^{j_1} j_1! \sum_{r=0}^{[j/2]} \frac{(-1)^r 2^{j-2r} \eta_P^{j-r} (A_x - B_x)^{j-2r}}{r! (j-2r)!} e^{-\eta_P(A-B)^2},$$

где

$$j = j_1 + j_2. \quad (42)$$

1.8.2 Интеграл кинетической энергии

Интеграл кинетической энергии для p -орбиталей определяется как

$$\left\langle \mathbf{A} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \mathbf{B} \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 \mathbf{r} \phi_A \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_B(\mathbf{r}) \right]. \quad (43)$$

Действие оператора набла на орбиталь p -типа определяется как

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 (x - B_x)^{l_2} e^{-\alpha_2(x-B_x)^2} = \quad (44)$$

$$= \left[\alpha_2(2l_2 + 1)(x - B_x)^{l_2} - 2\alpha_2^2(x - B_x)^{l_2+2} - \frac{l_2}{2}(l_2 - 1)(x - B_x)^{l_2-2} \right] \times$$

$$\times e^{-\alpha_2(x-B_x)^2}.$$

Проблема сводится к сумме трех интегралов перекрытия с различными угловыми моментами.

1.8.3 Интеграл взаимодействия электрона с ядром

Интеграл взаимодействия электрона с ядром определяется как

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						20
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

$$\left\langle \mathbf{A} \left| -\frac{Z_c}{r_c} \right| \mathbf{B} \right\rangle = -Z_c \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \frac{\phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_c|}. \quad (45)$$

О знаменателе можно позаботиться используя например преобразование Фурье, но одним из коротких путей, которые приведут к тому же результату является отношение:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^3x e^{-\alpha x^2} = 0,5\sqrt{\pi/a}, \quad (46)$$

которое дает

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}_c|^{-1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-u^2(\mathbf{r}-\mathbf{r}_c)^2}. \quad (47)$$

Для того, чтобы решить интеграл взаимодействия электрона с ядром с Гауссовыми функциями, прилагается теорема о произведении Гауссовых функций:

$$\begin{aligned} & -Z_c \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_c|^{-1} e^{-\alpha_1(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2} e^{-\alpha_2(\mathbf{r}-\mathbf{B})^2} = \\ & = -\frac{2Z}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \int_0^{+\infty} du e^{-\alpha_1(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2 - \alpha_2(\mathbf{r}-\mathbf{B})^2 - u^2(\mathbf{r}-\mathbf{r}_c)^2} = \\ & = -\frac{2Z}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta_P(\mathbf{A}-\mathbf{B})^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \int_0^{+\infty} du e^{-\gamma_P(\mathbf{r}-\mathbf{P})^2 - u^2(\mathbf{r}-\mathbf{r}_c)^2} = \\ & = -\frac{2Z}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta_P(\mathbf{A}-\mathbf{B})^2} \int_0^{+\infty} du e^{-\gamma_P \mathbf{P}^2 - u^2 \mathbf{r}_c^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \times \\ & \times e^{-(\gamma_P + u^2)\mathbf{r}^2 + 2(\gamma_P \mathbf{P} + u^2 \mathbf{r}_c)\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (48)$$

где переменные η_P , γ_P и \mathbf{P} определяются как в выражениях (38). Для того, чтобы решить последний интеграл в выражении (48), выражение

$$\int_0^{+\infty} dt e^{-(at^2+2bt+c)} = \sqrt{\frac{\pi}{4a}} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{b}{\sqrt{a}}\right) e^{(b^2-ac)/a} \quad (49)$$

используется для того чтобы прийти к интегралу

$$\int_0^{+\infty} dt e^{-(at^2+2bt)} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2/a}. \quad (50)$$

Отождествляя a с $\gamma_P + u^2$ и b с $\gamma_P \mathbf{P} + u^2 \mathbf{r}_c$, результат для интеграла, учитывающего взаимодействие электрона с ядром в Гауссовых функциях, после интегрирования над \mathbf{r} , будет

$$-2\pi Z_c e^{-\eta_P(A-B)} \int_0^{+\infty} du (\gamma_P + u^2)^{-3/2} e^{-\gamma_P u^2 (P-r_c)^2 / (\gamma_P + u^2)} . \quad (51)$$

С введением замены переменных

$$t^2 = u^2 (\gamma_P + u^2) \quad du = \frac{(\gamma_P + u^2)^{3/2}}{\gamma_P} , \quad (52)$$

результатирующее значение для интеграла, учитывающего взаимодействие электрона с ядром в Гауссовых функциях станет

$$-\frac{2\pi Z_c}{\gamma_P} e^{-\eta_P(A-B)^2} \int_0^1 dt e^{-\gamma_P (P-r_c)^2 t^2} . \quad (53)$$

Решение состоит в том, чтобы применить теорему Лейбница для дифференциации произведения

$$\frac{\partial^n}{\partial x^n} (uv) = \sum_{r=0}^n \binom{n}{r} \frac{\partial^r u}{\partial x^r} \frac{\partial^{n-r} v}{\partial x^{n-r}} . \quad (54)$$

Следующим шагом надлежит установить производные по отношению к координатам атомов. Для s -компоненты, после дифференцирования интеграла выражение примет вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^{j_1}}{\partial A_x^{j_1}} \frac{\partial^{j_2}}{\partial B_x^{j_2}} \int_0^1 dt e^{-\gamma_P (P-r_c)^2 t^2} = \\ & = \alpha_1^{j_1} \alpha_2^{j_2} j! \sum_{u=0}^{[j/2]} \frac{(-1)^{j+u} 2^{j-2u} (P_x - r_{cx})^{j-2u}}{u! (j-2u)! \gamma_P^u} \int_0^1 dt t^{2(j-u)} e^{-\gamma_P (P-r_c)^2 t^2} , \end{aligned} \quad (55)$$

где

$$j = j_1 + j_2 . \quad (56)$$

Правая сторона того же интеграла может быть представлена для y - и z -компонент.

Интеграл может быть оценен выражением

$$\begin{aligned} F_\nu(u) &= \int_0^1 dt t^{2\nu} e^{-ut^2} = \\ &= \frac{(2\nu)!}{2\nu!} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{4^\nu u^{\nu+1/2}} \operatorname{erf} \sqrt{u} - e^{-u} \sum_{k=0}^{\nu-1} \frac{(\nu-k)!}{4^k (2\nu-2k)! u^{k+1}} \right] \end{aligned} \quad (57)$$

или рекурсивно

$$F_\nu(u) = \frac{2u F_{\nu+1}(u) + e^{-u}}{2\nu + 1} . \quad (58)$$

Таким образом, (55) может быть переписано

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^{j_1}}{\partial A_x^{j_1}} \frac{\partial^{j_2}}{\partial B_x^{j_2}} \int_0^1 dt e^{-\gamma_P(P-r_c)^2 t^2} = \\ & = \alpha_1^{j_1} \alpha_2^{j_2} j! \sum_{u=0}^{[j/2]} \frac{(-1)^{j+u} 2^{j-2u} (P_x - r_{cx})^{j-2u}}{u! (j-2u)! \gamma_P^u} F_{j-u}(\gamma_P(P-r_c)^2) . \end{aligned} \quad (59)$$

1.8.4 Интеграл межэлектронного взаимодействия

Интеграл межэлектронного взаимодействия определяется как

$$\langle \mathbf{A}, \mathbf{C} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \mathbf{B}, \mathbf{C} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 r_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 r_2 \frac{\phi_A(r_1) \phi_B(r_1) \phi_C(r_2) \phi_D(r_2)}{|r_1 - r_2|} . \quad (60)$$

Интеграл межэлектронного взаимодействия с Гауссовыми функциями будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 r_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 r_2 \times \\ & \times |r_1 - r_2|^{-1} e^{-\alpha_1(r_1-A)^2} e^{-\alpha_2(r_1-B)^2} e^{-\alpha_3(r_2-C)^2} e^{-\alpha_4(r_2-D)^2} = \\ & = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta_P(A-B)^2} e^{-\eta_P(C-D)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 r_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 r_2 \int_0^{+\infty} du \times \\ & \times e^{-u^2 r_2^2 - \gamma_P P^2 - \gamma_Q (r_2 - Q)^2} e^{-[(\gamma_P + u^2) r_1^2 - 2(\gamma_P P + u^2 r_2) r_1]} , \end{aligned} \quad (61)$$

где

$$\begin{aligned} \eta_P &= \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} , \quad \eta_Q = \frac{\alpha_3 \alpha_4}{\alpha_3 + \alpha_4} , \quad \gamma_P = \alpha_1 + \alpha_2 , \quad \gamma_Q = \alpha_3 + \alpha_4 , \\ \mathbf{P} &= \frac{1}{\gamma_P} (\alpha_1 \mathbf{A} + \alpha_2 \mathbf{B}) , \quad \mathbf{Q} = \frac{1}{\gamma_Q} (\alpha_3 \mathbf{C} + \alpha_4 \mathbf{D}) . \end{aligned} \quad (62)$$

Отождествляя a с $\gamma_P + u^2$ и b с $\gamma_P \mathbf{P} + u^2 \mathbf{r}_2$ и используя (50), получим для интеграла межэлектронного взаимодействия над Гауссовыми функциями, после интегрирования над \mathbf{r}_1 следующее выражение:

$$\begin{aligned} & 2\pi e^{-\eta_P(A-B)^2} e^{-\eta_Q(C-D)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 r_2 \int_0^{+\infty} du (\gamma_P + u^2)^{-3/2} \times \\ & \times e^{(\gamma_P \mathbf{P} + u^2 \mathbf{r}_2)^2 / (\gamma_P + u^2)} e^{-u^2 r_2^2 - \gamma_Q (r_2 - Q)^2} . \end{aligned} \quad (63)$$

Реорганизуем выражения для того, чтобы интегрировать по \mathbf{r}_2 , отождествим a с $[\gamma_P \gamma_Q + (\gamma_P + \gamma_Q) u^2] / (\gamma_P + u^2)$, b с $[\gamma_P u^2 \mathbf{P} + (\gamma_P + u^2) \gamma_Q \mathbf{Q}] / (\gamma_P + u^2)$ для того,

чтобы получить форму интеграла (50). В таком случае, результирующее выражение для интеграла учитывающего межэлектронное взаимодействие будет:

$$\frac{2\pi^{5/2}}{(\gamma_P + \gamma_Q)^{3/2}} e^{-\eta_P(A-B)^2} e^{-\gamma_Q(C-D)^2} \times \int_0^{+\infty} du (\eta + u^2)^{-3/2} e^{-\eta u^2(P-Q)^2/(\eta+u^2)}, \quad (64)$$

где

$$\eta = \frac{\gamma_P \gamma_Q}{\gamma_P + \gamma_Q}. \quad (65)$$

С заменой переменных

$$t^2 \text{ на } \frac{u^2}{\eta + u^2}, \quad du \text{ на } \frac{(\eta + u^2)^{3/2}}{\eta} dt, \quad (66)$$

будем иметь конечный результат для интеграла учитывающего межэлектронное взаимодействие над Гауссовыми функциями

$$\frac{2\pi^{5/2}}{\gamma_P \gamma_Q (\gamma_P + \gamma_Q)^{1/2}} e^{-\eta_P(A-B)^2} e^{-\eta_Q(C-D)^2} \int_0^1 dt e^{-\eta(P-Q)^2 t^2}. \quad (67)$$

1.9 Реализация уравнения Хартри – Фока – Рутаана: процедура само-согласованного поля

Предположим, что разумная первоначальная догадка матрицы плотности P -матрицы – $P^{(0)}$ – известна. Для системы с замкнутой оболочкой необходимо

- 1 Рассчитать одноэлектронные интегралы для того, чтобы сформировать матрицу ядерного гамильтониана

$$H_{\mu\nu}^{\text{ядра}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{нуклонов}}. \quad (68)$$

- 2 Рассчитать список двух-электронных интегралов;

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int dr_1 \int dr_2 \chi_{\mu}^*(1)\chi_{\nu}(1)r_{12}^{-1}\chi_{\lambda}^*(2)\chi_{\sigma}(2). \quad (69)$$

Существует $O(K^4/8)$ значение уникальных интегралов, следовательно, этот шаг составляет большую часть вычислительных усилий.

- 3 Сформировать матрицу Фока для n шага итерации

$$F_{\mu\nu}^{(n)} = H_{\mu\nu}^{\text{ядра}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^{(n-1)} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] = H_{\mu\nu}^{\text{ядра}} + G_{\mu\nu}(P^{(n-1)}). \quad (70)$$

4 Решить матричное уравнение

$$FC = SC\varepsilon. \quad (71)$$

4.1 Ввести каноническую ортогонализацию (избегая проблем с линейно-зависимыми базисными наборами), следуя следующим уравнениям

$$U^\dagger SU = s, \quad X = Us^{-1/2}. \quad (72)$$

4.2 Преобразовать уравнение Рунга непосредственно заменой C на XC'

$$FXC' = SXC'\varepsilon. \quad (73)$$

$$(X^\dagger FX)C' = (X^\dagger SX)C'\varepsilon \quad (74)$$

4.3 Сделать матрицу $F = (X^\dagger FX)$ для того, чтобы получить C' и ε

4.4 Трансформировать матрицу коэффициентов обратно к первоначальному базису

$$C = XC'. \quad (75)$$

5 Сформировать новую матрицу плотности P

$$P^{n+1} = CC^\dagger. \quad (76)$$

6 Проверить сходимость, сравнивая $P^{(n)}$ и $P^{(n+1)}$; если необходимо начать новый цикл

1.10 Прямая процедура самосогласованного поля

После нескольких циклов самосогласованного поля, большая часть из элементов матрицы плотности заметно не изменится. Рассмотрим обновленное выражение для матрицы Фока

$$F^{(n)} = H + G(P^{(n-1)}). \quad (77)$$

Матрица плотности на $n - 1$ шаге итерации будет $P^{(n-1)} = P^{(n-2)} + \Delta P^{(n-1)}$. Тогда, как

$$F^{(n-1)} = H + G(P^{(n-2)}), \quad (78)$$

обновленная формула может быть переписана как

$$F^{(n)} = F^{(n-1)} + G(\Delta P^{(n-1)}). \quad (79)$$

Матрица двух-электронной обновленной

$$\mathbf{G}(\Delta \mathbf{P}^{(n-1)})_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} \Delta P_{\lambda\sigma}^{(n-1)} [2(\mu\mu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\sigma\nu)]. \quad (80)$$

разряжена и нам необходимы только двух-электронные интегралы, которые умножаются на $|\Delta P_{\mu\nu}^{(n-1)}| > \epsilon$. Эти интегралы могут быть рассчитаны непосредственно, при каждой итерации, тем самым уменьшая огромное хранилище данных и пространство на жестком диске.

1.11 Теорема произведения Гауссовых функций

Интегралы межэлектронного отталкивания включают произведение двух Гауссовых функций

$$e^{-\alpha r_a^2} e^{-\beta r_b^2} = \prod_{i=x,y,z} e^{-\alpha(r_i-A_i)^2 - \beta(r_i-B_i)^2}. \quad (81)$$

Преобразовав экспоненты, например, для компоненты x

$$\begin{aligned} -\alpha(x - A_x)^2 - \beta(x - B_x)^2 &= \\ &= -\alpha(x^2 - 2A_x x + A_x^2) - \beta(x^2 - 2B_x x + B_x^2) = \\ &= -(\alpha + \beta) \left(x^2 - 2x \frac{\alpha A_x + \beta B_x}{\alpha + \beta} + \frac{\alpha A_x^2 + \beta B_x^2}{\alpha + \beta} \right) = \\ &= -(\alpha + \beta) \left[\left(x - \frac{\alpha A_x + \beta B_x}{\alpha + \beta} \right)^2 - \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (A_x - B_x)^2 \right] \end{aligned} \quad (82)$$

придем к новым Гауссовым функциям

$$e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(A_x-B_x)^2} \cdot e^{-(\alpha+\beta)(x-X_{AB})^2}, \quad (83)$$

где

$$X_{AB} = \frac{\alpha A_x + \beta B_x}{\alpha + \beta}. \quad (84)$$

– центр новой Гауссовой функции. Это означает, что даже интегралы с четырьмя центрами могут быть обработаны также легко как интегралы с двумя центрами.

1.12 Ограниченные Гауссовы функции

Ограниченные Гауссовы функции уменьшают число вариационных параметров в уравнении Хартри – Фока – Рутаана путем взятия фиксированной линейной комбинации примитивных функций

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		26

$$\chi_{\mu}^{\text{огФ}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A). \quad (85)$$

Ограниченные Гауссовы функции позволяют:

- 1 Базисный набор Слейтеровского типа орбиталей для n Гауссовых орбиталей (STO-nG) полученный как метод наименьших квадратов для базисных функций STO с коэффициентом $\zeta = 1$.
- 2 Обобщенное сокращение молекулярных орбиталей из атомного ГТО исчисления.
- 3 Атомная естественная орбиталь из коррелированного атомного исчисления.
- 4 Валентно-расщепленный базисный набор минимально ограниченный базис для ядерных орбиталей, большая гибкость валентных оболочек: дважды валентно расщепленный, трижды валентно расщепленный.
- 5 Функции поляризации имеют более высокий угловой квантовый номер, чем самая высокая заселенная атомная орбиталь.
- 6 Диффузные функции необходимые, чтобы описать возбужденные состояния, отрицательные ионы.

1.13 Второе квантование гамильтониана в базисе атомных орбиталей

В не ортогональном базисе, как в базисе атомных орбиталей, операторы рождения и уничтожения следуют за отношением антикоммутиатора

$$[\chi_{\nu}^+, \chi_{\mu}^-] = S_{\mu\nu}. \quad (86)$$

Операторы χ_{μ}^- не действуют как истинные операторы уничтожения. Для нахождения операторов истинного уничтожения $\tilde{\chi}_{\mu}^-$ связанный с оператором рождения χ_{ν}^+ требованием, удовлетворяющим соотношению

$$[\chi_{\mu}^+, \tilde{\chi}_{\nu}^-] = \delta_{\mu\nu}. \quad (87)$$

Разложим $\tilde{\chi}_{\nu}^-$ в линейную комбинацию по χ_{λ}^-

$$\tilde{\chi}_{\nu}^- = \sum_{\lambda} L_{\nu\lambda} \chi_{\lambda}^-. \quad (88)$$

Подставляя (88) в (87), получаем

$$[\chi_{\mu}^+, \tilde{\chi}_{\nu}^-]_{+} = \sum_{\lambda} L_{\nu\lambda} [\chi_{\mu}^+, \chi_{\lambda}^-]_{+} = \sum_{\lambda} L_{\nu\lambda} S_{\lambda\mu} = \delta_{\mu\nu}. \quad (89)$$

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		27

Соотношение (89) справедливо если $L = S^{-1}$ и тогда

$$\tilde{\chi}_v^- = \sum_{\lambda} S_{v\lambda}^{-1} \chi_{\lambda}^- . \quad (90)$$

В общем, набор функций $\{\tilde{\chi}_i\}$ из биортогонального набора относится к не ортогональному набору $\{\chi_i\}$, если они удовлетворяют соотношению $\langle \tilde{\chi}_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$. Операторы $\tilde{\chi}_{\lambda}^-$ из биортогонального набора относятся к χ_{μ}^- . Гамильтониан с симметрично ортогональным вспомогательным базисным набором атомных орбиталей $\psi_i = \sum_{\mu} S_{i\mu}^{-1/2} \chi_{\mu}$ будет следующий

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} \psi_i^+ \psi_j^- + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle \psi_i^+ \psi_j^+ \psi_i^- \psi_k^- . \quad (91)$$

После преобразования операторов к первоначальному перекрывающему базису атомных орбиталей

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} h_{ij} S_{\mu i}^{-1/2} S_{j\nu}^{-1/2} \chi_{\mu}^+ \chi_{\nu}^- + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \langle ij|kl \rangle S_{\mu i}^{-1/2} S_{\nu j}^{-1/2} S_{l\sigma}^{-1/2} S_{kl}^{-1/2} \chi_{\mu}^+ \chi_{\nu}^+ \chi_{\sigma}^- \chi_{\lambda}^- . \end{aligned} \quad (92)$$

Преобразуем обратно одно-электронные интегралы тоже в первоначальный базис

$$h_{ij} = \sum_{\alpha\beta} S_{i\alpha}^{-1/2} S_{\beta j}^{-1/2} h_{\alpha\beta} \quad (93)$$

и аналогично для двух-электронных интегралов. Суммирование по i, k и i, j, k, l ведет к следующей относительно простой форме

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\mu\nu\alpha\beta} S_{\mu\alpha}^{-1} h_{\alpha\beta} S_{\beta\nu}^{-1} \chi_{\mu}^+ \chi_{\nu}^- + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} S_{\mu\alpha}^{-1} S_{\nu\beta}^{-1} \langle \alpha\beta|\gamma\delta \rangle S_{\gamma\sigma}^{-1} S_{\delta\lambda}^{-1} \chi_{\mu}^+ \chi_{\nu}^+ \chi_{\sigma}^- \chi_{\lambda}^- . \end{aligned} \quad (94)$$

Можно воспользоваться преимуществом простых антикоммутиционных отношений между χ_{μ}^+ и $\tilde{\chi}_{\lambda}^-$, если использовать выше написанный гамильтониан в следующей форме

$$\hat{H} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \chi_{\mu}^+ \tilde{\chi}_{\nu}^- + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \langle \mu\lambda|\nu\sigma \rangle \chi_{\mu}^+ \chi_{\nu}^+ \tilde{\chi}_{\sigma}^- \tilde{\chi}_{\lambda}^- , \quad (95)$$

где наполовину преобразованные интегралы определяются как

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						28
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

$$h_{\bar{\mu}\nu} = \sum_{\lambda} S_{\mu\lambda}^{-1} h_{\lambda\nu} \quad (96)$$

и

$$(\bar{\mu}\bar{\lambda}|\nu\sigma) = \sum_{\tau\epsilon} S_{\mu\tau}^{-1} S_{\lambda\epsilon}^{-1} (\tau\epsilon|\nu\sigma). \quad (97)$$

Для того, чтобы рассчитать математическое ожидание оператора в этом выражении для энергии, необходимо рассчитать АО/МО преобразования в обоих первоначальных и биортогональных базах

$$\phi = C^{\dagger}\chi, \quad \chi = (C^{\dagger})^{-1}\phi. \quad (98)$$

Используя то, что молекулярные орбитали ортонормированы

$$C^{\dagger}SC = 1, \quad (C^{\dagger})^{-1} = SC \quad (99)$$

и определение биортогональных орбиталей

$$\tilde{\chi} = \chi^{\dagger}S^{-1} = \phi^{\dagger}C^{\dagger} \quad (100)$$

получим соотношение

$$\chi_{\mu}^{\dagger} = \sum_i (C^{\dagger}S)_{i\mu} \phi_i^{\dagger}, \quad \tilde{\chi}_{\mu}^{-} = \sum_i c_{\mu i} \phi_i^{-}. \quad (101)$$

Подстановка этих выражений и взятие среднего значения приводит

$$\langle \chi_{\mu}^{\dagger} \chi_{\nu}^{-} \rangle = (PS)_{\nu\mu}, \quad (102)$$

$$\langle \chi_{\mu}^{\dagger} \chi_{\nu}^{\dagger} \tilde{\chi}_{\sigma}^{-} \tilde{\chi}_{\lambda}^{-} \rangle = \sum_{\eta\tau} \Gamma_{\sigma\lambda\eta\tau} S_{\eta\mu} S_{\tau\nu}$$

В особом случае волновой функции Хартри – Фока для двух-электронного интеграла получается

$$\begin{aligned} \langle HF | \chi_{\mu}^{\dagger} \chi_{\nu}^{\dagger} \tilde{\chi}_{\sigma}^{-} \tilde{\chi}_{\lambda}^{-} | HF \rangle &= \sum_{\eta\tau} (P_{\sigma\tau} P_{\lambda\eta} - P_{\sigma\eta} P_{\lambda\tau}) S_{\eta\mu} S_{\tau\nu} = \\ &= (PS)_{\sigma\nu} (PS)_{\lambda\mu} - (PS)_{\sigma\mu} (PS)_{\lambda\nu}. \end{aligned} \quad (103)$$

1.14 Теорема Хельмана – Фейнмана

Гамильтониан, который зависит от одного или более параметров α_i –

$$\hat{H}(\alpha) = \hat{H}(0) + \sum_i \alpha_i \hat{A}_i. \quad (104)$$

Первая производная от полной энергии для (нормализованной) волновой функции детерминанта Хартри – Фока D –

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						29
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \langle D | \hat{H} | D \rangle = \left\langle \frac{\partial D}{\partial \alpha_i} \left| \hat{H} \right| D \right\rangle + \left\langle D \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha_i} \right| D \right\rangle + \left\langle D | H | \frac{\partial D}{\partial \alpha_i} \right\rangle. \quad (105)$$

Так как волновая функция Хартри – Фока стационарна по отношению к любой вариации в классе одно-детерминантных волновых функций, остается

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \left\langle D \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha_i} \right| D \right\rangle = \langle D | \hat{A}_i | D \rangle. \quad (106)$$

Точная волновая функции Хартри – Фока удовлетворяет теореме Хельмана – Фейнмана. Можно приложить результат расчета молекулярного дипольного момента.

Гамильтониан в присутствии электрического поля будет

$$\hat{H}(F) = \hat{H}(0) + F_\alpha \hat{\mu}_\alpha, \quad (107)$$

где $\hat{\mu}_\alpha - \alpha = x, y, z$ – компонент оператора мультипольного момента. Разложение полной энергии в ряд Тейлора будет следующим

$$E(F) = E(0) + \left(\frac{\partial E(F)}{\partial F_\alpha} \right)_{F=0} F_\alpha + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E(F)}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \right)_{F=0} F_\alpha F_\beta + \dots. \quad (108)$$

Дипольный момент определяется как

$$\mu_\alpha = - \left(\frac{\partial E(F)}{\partial F_\alpha} \right)_{F=0}. \quad (109)$$

В соответствии с предыдущими результатами, дипольный момент может быть рассчитан из волновой функции Хартри – Фока как среднее значение

$$\mu_\alpha = - \langle D | \hat{\mu}_\alpha | D \rangle. \quad (110)$$

В случае не варьированной волновой функции молекулярные свойства должны рассчитываться с производных энергии.

1.15 Градиент Хартри – Фока

Точные решения молекулярного гамильтониана требуют бесконечного базисного набора. Преимущества SQ-формализма заключаются в том, что собственные функции SQ-гамильтониана в заданном конечном базисном наборе являются точными решениями этого модельного гамильтониана. Следовательно, теорема Хельмана – Фейнмана прилагается к его точным собственным функциям также, как вариационные решения, как волновые функции Хартри – Фока, в заданном конечном базисе. Производная энергии может рассчитываться как

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		30

$$\delta E = \langle \Psi | \delta \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (111)$$

Производная SQ-гамильтониана будет следующей

$$\delta H = \sum_{\mu\nu} \delta h_{\bar{\mu}\nu} \chi_{\mu}^{+} \bar{\chi}_{\nu}^{+} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \delta \langle \bar{\mu}\bar{\lambda} | \nu\sigma \rangle \chi_{\mu}^{+} \chi_{\nu}^{+} \bar{\chi}_{\sigma}^{-} \bar{\chi}_{\lambda}^{-}. \quad (112)$$

Далее используется среднее значение оператора и следующее отношения для того, чтобы рассчитать производную наполовину преобразованных интегралов атомных орбиталей

$$\delta(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{h}) = \delta\mathbf{S}^{-1}\mathbf{h} + \mathbf{S}^{-1}\delta\mathbf{h}, \quad \delta\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{S}^{-1}\delta\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1}. \quad (113)$$

Далее, получается особый случай волновой функции Хартри – Фока

$$\begin{aligned} \delta E^{HF} = & \sum_{\mu\nu} \delta h_{\mu\nu} P_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \delta \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle (P_{\lambda\mu} P_{\sigma\nu} - P_{\lambda\nu} P_{\sigma\mu}) - \\ & - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} F_{\mu\nu} P_{\nu\lambda} \delta S_{\lambda\sigma} S_{\sigma\mu}^{-1}. \end{aligned} \quad (114)$$

Используя определение матрицы плотности и условия само-согласованного поля $\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}$, последний пункт формулы может быть переписан как

$$- \sum_{\mu\nu} \sum_i^{occ} \varepsilon_i c_{\mu i} c_{\nu i}^{*} \delta S_{\nu\mu}, \quad W_{\mu\nu} = \sum_i^{occ} \varepsilon_i c_{\mu i} c_{\nu i}^{*} \delta S_{\nu\mu}. \quad (115)$$

и получится конечный результат

$$\begin{aligned} \delta E^{HF} = & \sum_{\mu\nu} \delta h_{\mu\nu} P_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \delta \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle (P_{\lambda\mu} P_{\sigma\nu} - P_{\lambda\nu} P_{\sigma\mu}) - \\ & - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \delta S_{\nu\mu}. \end{aligned} \quad (116)$$

Это выражение совершенно общее. В особом случае сил производные берутся по отношению к координатам ядер. Так как атомные орбитали следуют за ядрами, геометрические производные интегралов входят в выражение силы (волновые функции сил).

1.16 Уравнение Хартри – Фока – Холла – Рутаана

Ограниченный и неограниченный метод Хартри – Фока может быть приведен к более практической форме путем написания молекулярных орбиталей как линейной комбинации некоторых фиксированных функций. В квантовой химии эти ме-

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		31

тоды обычно некоторая аппроксимация к атомным орбиталям. В этой аппроксимации линейной комбинации атомных орбиталей

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (117)$$

где $c_{\mu i} = (c_i)_{\mu}$ – элемент вектор-столбца коэффициентов разложения. Предположим, что m базисных функций – линейно независимы и, в общем, формируют не ортогональный набор. $c_{\mu i}$ коэффициенты молекулярных орбиталей не являются истинными линейными вариационными параметрами, так как уравнение Хартри – Фока является только уравнениями псевдо-собственных значений.

Мы можем предположить снова из условия Бриллюэна

$$\langle \Psi(\phi_i \rightarrow \phi'_i) | \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (118)$$

и предполагаем, что обе из функций ϕ_i и ϕ'_i могут быть разложены в таком же базисе атомных орбиталей

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad \phi'_i = \sum_{\mu=1}^m q_{\mu} \chi_{\mu}. \quad (119)$$

Введем оператор проектирования на подпространство занятых орбиталей

$$P = \sum_{j=1}^{occ} |\phi_j\rangle \langle \phi_j|. \quad (120)$$

Любая функция $\hat{P}|\psi\rangle = \hat{P}|\sum_{\nu} p_{\nu} \chi_{\nu}\rangle$ лежит в заселенном подпространстве и любая функция $(1 - \hat{P})|\psi\rangle = (1 - \hat{P})|\sum_{\nu} p_{\nu} \chi_{\nu}\rangle$ являются ортогональными в этом подпространстве. Так как коэффициенты p_{ν} произвольны, мы должны потребовать выполнение теоремы Бриллюэна для всех функций вида $|\phi'\rangle = (1 - \hat{P})|\chi_{\nu}\rangle$. Используя правило Слейтера

$$\langle \phi' | \hat{F} | \phi_i \rangle = 0 \quad (121)$$

и подставляя определение $\langle \phi' |$

$$\langle \chi_{\nu} | (1 - \hat{P}) \hat{F} | \phi_i \rangle = \langle \chi_{\nu} | \hat{F} | \phi_i \rangle - \left\langle \chi_{\nu} \left| \sum_{j=1}^{occ} \phi_j \right. \right\rangle \langle \phi_j | \hat{F} | \phi_i \rangle = 0, \quad (122)$$

$$\langle \phi_j | \hat{F} | \phi_i \rangle = \varepsilon_{ji}.$$

Разложим $|\phi_i\rangle$ и $|\phi_j\rangle$ в линейную комбинацию атомных орбиталей

$$\left\langle \chi_\nu \left| \hat{F} \right| \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_\mu \right\rangle = \sum_{j=1}^{occ} \left\langle \chi_\nu \left| \sum_{\mu=1}^m c_{\mu j} \chi_\mu \right\rangle \varepsilon_{ji} . \quad (123)$$

Предполагая, что у нас уже выполнены унитарные преобразования, которые диагонализуют матрицу и используя очевидную нотацию элементов матрицы

$$\sum_{\mu=1}^m F_{\nu\mu} c_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^m S_{\nu\mu} c_{\mu i} . \quad (124)$$

Результатом является обобщенное уравнение с псевдо-собственными значениями

$$F c_i = \varepsilon_i S c_i , \quad i = 1, 2, \dots, m , \quad (125)$$

которые могут переписаны в матричной форме введением $m \times m$ C матрицы коэффициентов молекулярных орбиталей из вектора-столбца коэффициентов разложения

$$FC = \varepsilon SC . \quad (126)$$

Решения: N (в закрытой оболочке Хартри – Фока – Рутаана будет $N/2$) заселенных орбиталей, $m - N$ – виртуальных орбиталей. Уравнение Хартри – Фока – Рутаана не является эквивалентным уравнению Хартри – Фока. Увеличивая число базисных функций мы можем достигнуть предел Хартри – Фока.

1.17 Матрица плотности вероятности

В теории линейной комбинации атомных орбиталей мы часто используем проектор на подпространство заселенных орбиталей, выраженных коэффициентами линейной комбинации атомных орбиталей

$$P = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \sum_{\mu\nu} \sum_{j=1}^m c_{i\mu} c_{i\nu}^* |\chi_\mu\rangle \langle \chi_\nu| = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} |\chi_\mu\rangle \langle \chi_\nu| . \quad (127)$$

В компонентах и также в матричной нотации используя вектор столбец коэффициентов линейной комбинации атомных орбиталей c_i

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{occ} c_{i\mu} c_{i\nu}^* , \quad P = \sum_{i=1}^{occ} c_i c_i^\dagger . \quad (128)$$

В случае уравнения Хартри – Фока – Рутаана обычно умножается на коэффициент 2

$$\mathbf{D} = 2\mathbf{P}. \quad (129)$$

Матрица плотности – матрица электронной плотности выражается как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} \phi_i(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m P_{\mu\nu} \chi_{\nu}^*(\mathbf{r})\chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (130)$$

Матрица плотности появляется в средних значениях одно-электронных операторов. Оператор \hat{P} – проектор, то есть $\hat{P}^2 = \hat{P}$. Идемпотентность его матричного представления в базисе молекулярных орбиталей и в любом ортонормированном базисе является критерием для одно-детерминантного символа основной волновой функции. Однако, это свойство не сохраняется для в не ортогональном, как в базисе атомных орбиталей

$$\langle \chi_{\mu} | \hat{P} | \chi_{\nu} \rangle = \sum_i^{occ} \langle \chi_{\mu} | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \chi_{\nu} \rangle = \sum_i^{occ} (\mathbf{SPS})_{\mu\nu}, \quad (131)$$

которые очевидно не идемпотентны.

Рассчитаем компонент произвольной орбитали $\psi = \sum_{\tau} d_{\tau} \chi_{\tau}$, который лежит в заселенном подпространстве. Используя оператор проектор \hat{P}

$$P|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi \rangle = \sum_{\mu} p_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle. \quad (132)$$

Используя разложения \hat{P} и ψ в линейную комбинацию атомных орбиталей

$$\begin{aligned} \hat{P}|\psi\rangle &= \sum_{\mu\nu} \sum_{\tau} P_{\mu\nu} d_{\tau} |\chi_{\mu}\rangle \langle \chi_{\nu} | \chi_{\tau} \rangle = \sum_{\mu\nu} \sum_{\tau} P_{\mu\nu} S_{\nu\tau} d_{\tau} |\chi_{\mu}\rangle = \\ &= \sum_{\mu\nu} (\mathbf{PS})_{\mu\tau} d_{\tau} |\chi_{\mu}\rangle. \end{aligned} \quad (133)$$

Матрица проекции PS можно вывести из

$$p_{\mu} = \sum_{\nu} (\mathbf{PS})_{\mu\nu} d_{\nu}. \quad (134)$$

\mathbf{PS} матрица идемпотентна. Для того, чтобы увидеть это, рассмотрим выражение интеграла перекрывания

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \delta_{ij}, \quad (135)$$

в матричных обозначениях

$$c_i^\dagger \mathbf{S} c_j = \delta_{ij}. \quad (136)$$

Квадрат этого выражения будет

$$\mathbf{P} \mathbf{S} \mathbf{P} \mathbf{S} = \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} c_i c_i^\dagger \mathbf{S} c_j c_j^\dagger \mathbf{S} = \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} c_i \delta_{ij} c_j^\dagger \mathbf{S} = \sum_i^{occ} c_i c_i^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{P} \mathbf{S}. \quad (137)$$

След матрицы $\mathbf{P} \mathbf{S}$ равен числу электронов.

$$\begin{aligned} N &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} \int d\mathbf{r} \chi_\nu^*(\mathbf{r}) \chi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \\ &= \sum_\mu (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\mu\mu}. \end{aligned} \quad (138)$$

$\mathbf{P} \mathbf{S}$ матрица может рассматриваться как корректное представление одно-частичной приведенной матрицы плотности

1.18 Анализ заселенности

Полное число электронов (базис атомных орбиталей)

$$N = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_\mu (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\mu\mu}. \quad (139)$$

Каждый пункт может быть интерпретирован как число электронов, которые связано с орбиталью χ_μ . Поскольку атомные орбитали назначены к атомам, мы можем сгруппировать вместе суммарный заряд (электронный и ядерный) связанный с атомом A .

$$Q^A(\text{Мюлликен}) = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\mu\mu}. \quad (140)$$

Это называется анализом заселенности Милликена. Это соответствует уменьшению вдвое электронной плотности с парой атомных орбиталей. Определение атомного заряда не уникально. Так как $\text{Tr} \mathbf{A} \mathbf{B} = \text{Tr} \mathbf{B} \mathbf{A}$,

$$N = \sum_\mu (\mathbf{S}^\alpha \mathbf{P} \mathbf{S}^{1-\alpha})_{\mu\mu} \quad (141)$$

со значениями α меньше 1. В частности

$$Q^A(\text{Левдин}) = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\mu}. \quad (142)$$

Это анализ заселенности Левдина.

1.19 Анализ заселенности по зарядам подходящим по потенциалу

Электростатические свойства (мультипольные моменты, электростатический потенциал) не могут быть правильно описаны зарядами по Мюлликену или Левдину. Рассмотрим молекулярный дипольный момент

$$\begin{aligned}
 \mu &= \sum_A Z_A \mathbf{R}^A - \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \langle \chi_{\mu} | \hat{\mathbf{r}} | \chi_{\nu} \rangle = \\
 &= \sum_A Z_A \mathbf{R}^A - \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \langle \chi_{\mu} | \mathbf{R}^A + \hat{\mathbf{r}}^A | \chi_{\nu} \rangle = \\
 &= \sum_A Z_A \mathbf{R}^A - \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \mathbf{R}^A - \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \langle \chi_{\mu} | \hat{\mathbf{r}}^A | \chi_{\nu} \rangle = \\
 &= \sum_A Q^A \mathbf{R}^A - \sum_A \mu^A = \mu(\text{Мюлликен}) + \sum_A \mu_A.
 \end{aligned} \tag{143}$$

Если молекулярные мультиполи (диполи) неправильны асимптотическое поведение электростатического потенциала рассчитывается из

$$V(\mathbf{r}_k) = \sum_A \frac{Q^A}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_A|}, \tag{144}$$

который также не корректен. Примерно корректная электростатика может получаться из подходящих зарядов. Рассмотрим выражение потенциала на сетке точек

$$V(\mathbf{r}_k) = \sum_a \frac{q^a}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_a|} = \sum_a T^{ka} q^a, \quad k = 1, \dots, N_{grid} \tag{145}$$

и найдем лучший набор зарядов, которые воспроизводят квантово-химически рассчитанный потенциал на тех же точках

$$V(\mathbf{r}_k) = \sum_A \frac{q^A}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_A|} - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left\langle \chi_{\mu} \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}|} \right| \chi_{\nu} \right\rangle. \tag{146}$$

Это приведет к переопределенной системе уравнений, так как N_{grid} много больше N_a ,

$$\mathbf{v}_k = \sum_a T^{ka} q^a. \tag{147}$$

В матричной форме, формальное решение будет таковым

$$\mathbf{v} = \mathbf{T} \mathbf{q}, \tag{148}$$

$$q = (T^+T)^{-1}v,$$

(149)

Что зависит в некоторой степени от выбора сетки выборки.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		37

2 ПРОГРАММНОЕ И АЛГОРИТМИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

2.1 Обзор существующих программных продуктов, реализующих квантовые расчеты

Уже на протяжении всего XX и начала XXI века исследователей интересуют возможности, которыми могут обеспечить квантовые методы по расчету молекулярных структур, в прошлом и ныне развивающиеся. Реализация квантовых методов может быть обеспечена только в тандеме с возможностями, которые могут быть предоставлены электронными вычислительными средствами. Не каждое электронное вычислительное средство способно быстро обеспечить результатами расчетов исследователя молекулярных структур, поскольку результаты этих исследований пользуются спросом и способны обеспечить ценной информацией, которая в последствии способна повлиять на уровень технического и материального обеспечения нации и частично на экономику ее страны.

Посему перед разработчиками электроники и вычислительной техники в широком спектре ставится задача по проектированию суперкомпьютеров обладающих большой вычислительной мощностью, а перед разработчиками программного обеспечения ставится задача по разработке программ и алгоритмов, которые бы учитывали два критерия: высокую скорость процесса вычисления и достаточную автономность программы.

Как описывалось, выше, в первой главе для расчета какой-либо молекулярной структуры или молекулы в том числе и молекулы воды требуется учитывать:

- 1 Количество атомов в молекуле.
- 2 Симметрию молекулы или кристаллической решётки.
- 3 Количество и типы электронных орбиталей в атоме.
- 4 Тип базиса разложения атомной орбитали и количество функций на которые раскладывается атомная орбиталь.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						38
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

- 5 Способ вычисления молекулярных интегралов: либо аналитический, либо численный. Если способ вычисления численный, то необходимо учесть скорость вычисления интеграла.
- 6 Количество итераций в процедуре самосогласования.
- 7 Количество параллельных вычислений. Чем больше разрешимо и реализовано параллельных вычислений, тем быстрее происходит результирующее вычисление.
- 8 Язык программирования на котором написан код программы вычисления.
- 9 Аппаратная реализация машинного кода, полученного в результате компиляции кода программы, написанной на языке высокого уровня.
- 10 Производительность процессора, быстродействие оперативной и долговременной памяти. Помимо производительности процессора, на скорость программы способна повлиять скорость внесения и извлечения данных с жесткого диска, дабы расчеты молекул с большим количеством атомов сопровождаются большим количеством выходных данных, записываемых на жесткий диск в виду того, что достаточно емкие данные могут не уместиться в емкости оперативной памяти.

Представителями программ, производящих квантово-механические расчеты могут служить [15]: программа Abinit, которой автору данной магистерской диссертации случалось пользоваться; Firefly/PC GAMESS; GAMESS (UK); GAMESS (US); Gaussian; VASP; и другие.

Рассмотрим, что предоставляет каждая из перечисленных выше программ. Программа Abinit [26] реализует теорию функционала плотности с использованием базиса плоских волн и псевдопотенциалом для вычисления электронной плотности и получения свойств материалов, начиная от молекул на поверхности и кончая твердыми веществами. Кроме того, она разрабатывалась совместно учеными со всего мира. Кроме того, в дополнении, эта программа способна реализовывать теорию возмущенного функционала плотности для расчета следующих свойств:

- 1 Диэлектрические свойства;
- 2 Борновские эффективные заряды и тензор напряжений в ИК-диапазоне;
- 3 Деформацию и упругие свойства;

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						39
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

- 4 Нелинейные свойства, включая пьезоэлектрические, поперечное сечение Рамана и электро-оптические свойства;
- 5 Свойства возбужденных состояний через время-зависимую теорию функционала плотности;
- 6 Теорию возмущения многих тел, используя аппроксимацию GW через уравнении Bethe – Salpeter.

Программа по реализации квантово-механических расчетов Firefly [27], ранее известная как PC GAMESS, является программой ab initio по вычислительной химии для intel-совместимых процессоров x86, x86-64. Эта программа основана на исходном коде GAMESS (US). Тем не менее, она была существенно переписана (около 60-70% кода), особенно в части конкретных платформ (выделение памяти, дискового ввода – вывода, сети), математических функций (например, матричные операции) и квантово-механических методов (также теории Хартри – Фока, возмущений Меллера – Плессе и теории функционала плотности). Таким образом, эта программа значительно быстрее, чем оригинальная GAMESS.

GAMESS (US) предоставляет ряд общих квантово-механических методов, включая методы Хартри – Фока (HF), метод функционала плотности (DFT), метод обобщенных валентных связей (GVB), метод мульти-конфигурационного самосо-гласованного поля (MCSCF). Коррекция корреляций после процедуры самосо-гласования может быть оценена конфигурационным взаимодействием (CI), теорией возмущений Меллера – Плессе второго порядка (MP2) и теорией парного кла-стера (CC). Программа GAMESS (UK) имеет аналогичные возможности.

По большей части интерфейс взаимодействия выше перечисленных программ осуществляется посредством конфигурационных файлов (или входных файлов), где учитываются настройки определяющие количество атомов молекулы, координаты атомов, число симметрий, типы базисов, тип процедур самосо-гласования, число итераций в процедуре самосо-гласования, точность результатов и другие. Выходные данные помещаются в выходные файлы.

В большинстве своём программы, имеющие дело с квантово-механическими вычислениями, реализованы на языке программирования Fortran, поскольку данный язык программирования заточен именно под математические расчеты и справляется

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		40

по скорости переработки двоичного кода даже быстрее чем язык программирования С.

Кроме того в списке [15] программ для реализации квантово-механических расчетов можно встретить дополнительно языки программирования и отличные от С или Fortran. Этими языками программирования являются С++, Java, Perl, Charm++, Python. Поскольку программы реализующие квантово-механические расчеты предоставляют примитивный интерфейс взаимодействия в графическом представлении (но тем не менее, это может быть оправдано), языки программирования на подобии С++ или Java могут быть использованы и используются для написания графических интерфейсов взаимодействия с пользователем. Автор данной магистерской диссертации наслышан о графическом интерфейсе CASINO, который разрабатывался для программы реализующей квантово-механические расчеты Abinit. Интерфейс взаимодействия более удобен для пользователей, стаж использования Abinit которых не велик. Мастер установки настроек предоставляет подсказки для заполнения тех или иных полей, дает рекомендации к выбору той или иной опции и тем самым формирует конфигурационный (входной) файл. Насколько известно автору данной магистерской диссертации, интерфейс CASINO не позволяет визуализировать полученные результаты, но тем не менее такая возможность не исключается, в принципе, для иных интерфейсов взаимодействия, которые могут быть созданы.

Для визуализации выходных данных широко используются специализированные программы, одной из таких программ является программа VESTA – молекулярная графическая система. В данном случае, объединять интерфейс взаимодействия с пользователем по формированию входного (конфигурационного) файла CASINO и программу по визуализации выходных данных VESTA не целесообразно, так как последняя обрабатывает, в принципе, результаты, независимо от программы, в которой они были получены. Программы реализующие все три стадии: стадия формирования входных данных, стадия расчета, стадия формирования визуализации и визуализация выходных данных имеет право на существование.

Программа реализующая квантово-механические вычисления Firefly/PC GAMESS частично написана на низкоуровневом языке программирования Assem-

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						41
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

bler. Помимо языка программирования Assembler для ее написания были использованы языки программирования Fortran и C. Очевидно, что из всех трех этих языков самым быстрым оказывается Assembler. Следует полагать, что этот язык программирования был использован для написания критического кода программы.

Кроме вышеперечисленных квантово-механических программ существуют библиотеки (к языкам программирования) реализующие методы для квантово-механических вычислений. Одной из таких библиотек является библиотека PyQunate для языка программирования Python. Библиотека предоставляет интерфейс взаимодействия с пользователем в объектно-ориентированном стиле языка программирования Python. Безусловно язык программирования Python сам по себе является очень медленным средством для обслуживания программ такого рода, поэтому фрагменты критического кода написаны на языке программирования C. Системы ввода, вывода данных и результатов соответственно пользователь (программист на языке программирования Python) предпримет и организует самостоятельно. Одной из причин, по которой существуют такие программы – библиотеки – для реализации квантово-механических расчетов является образовательная цель, поскольку готовыми специализированными программами на подобии программ Abinit, Firefly / PC GAMESS, GAMESS (US), GAMESS (UK) пионеру-исследователю воспользоваться будет сложно, необходима теоретическая подготовка и определенные тренировки по работе с этой программой.

По-прежнему рассмотренные выше программы и библиотеки являются универсальными, позволяющими провести квантово-механические расчеты, в принципе, для любой структуры, но существуют любительские программы, которые реализуют вычисления для какой-либо определенной молекулы, либо молекулярной структуры. Такие программы реализуются на таких языках программирования как Matlab [21], Python [19], имеет место даже реализация на функциональном языке программирования Haskell [25].

					ВКР.145375.090404.ПЗ	<i>Лист</i>
						42
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

3 ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТАННОГО ПРОГРАМНОГО ПРОДУКТА

3.1 Характеристика структуры и возможностей программы

Программа автора данной магистерской диссертации рассчитывающая квантовые свойства молекулы воды посредством реализации квантово-механического метода Хартри – Фока над Гауссовыми функциями в базисе GTO-3G, разработанная в среде Matlab состоит из 12 методов m-функций; одного скриптового m-файла, задающего начальные условия; и одного скриптового m-файла, автоматизирующего порядок выполнения процедур и отображения результатов. Рассмотрим подробно каждую функцию и код файлов скриптов программы.

3.1.1 Функция *getSMatrix*, реализующая вычисления матрицы перекрытия

Функция реализующая вычисления матрицы интегралов перекрытия, приложение Б, листинг 1, *getSMatrix* зависит от трех аргументов: от матрицы координат базисных функций R (в случае молекулы воды, которая имеет 8 молекулярных орбиталей, а каждая молекулярная орбиталь получающаяся в процессе процедуры самосогласования атомных орбиталей, разложенных в базисе Гауссовых функций по 3), коэффициента Гауссовой экспоненты a , количества базисных функций $nBasis$. (листинг 3.1)

Данная функция сперва инициализирует двумерный массив (матрицу) размером $nBasis \times nBasis$. Это необходимо, так как согласно описанной теории в главе 1 и алгоритму описанному в главе 2 интеграл перекрытия предусматривает перемножение пары базисных Гауссовых функций. Численное интегрирование не требуется, так как интеграл существует в конечных квадратурах. При вычислении интеграла над произведением Гауссовых функций была использована теорема о произведении Гауссовых функций. Заполнение инициализированной матрицы S происходит посредством перебирания двумя циклами формул зависящих от переменных заданных в этих циклах.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		43

3.1.2 Функция *getTMatrix*, реализующая вычисления матрицы кинетической энергии

Функция *getTMatrix*, реализующая вычисление матрицы интегралов кинетической энергии (приложение Б, листинг 2) зависит также как и функция матрицы интегралов перекрывания от трех переменных: матрицы базисов R , матрицы коэффициентов Гауссовых экспонент a и количества базисных функций $nBasis$.

Единственное отличие вычисления матрицы интегралов кинетической энергии от матрицы интегралов перекрывания заключается в том, что правая Гауссова функция (глава 1, теория) входит в произведение с левой после действия на нее оператора Лапласа. Молекулярный интеграл кинетической энергии электронов системы существует в конечной квадратуре как для s так и для p -орбитали. Код программы может быть оптимизирован если использовать метод *getSMatrix* внутри метода *getTMatrix* для того, чтобы не совершать работу по вычислению матрицы интегралов перекрывания снова, то есть опираясь на расчеты матрицы интегралов перекрывания получать матрицу интегралов кинетической энергии.

3.1.3 Функция $F0$ – функция Бойса, вспомогательная функция

Функция Бойса необходима для вычисления матриц интегралов взаимодействия электронов с ядрами молекулы и вычисления матриц интегралов межэлектронного взаимодействия. Листинг программы реализующей функцию Бойса приведен ниже (приложение В, листинг 3)

Функция Бойса представляет собой техническое средство вычисления молекулярных интегралов, надобность которого описана в пункте 1.8. Как было показано в главе 1, вычисление интегралов взаимодействия ядер с электронами и межэлектронного взаимодействия не может быть разрешено аналитически, так как интегралы можно фигурально свести к интегралу ошибок.

3.1.4 Функция *getVMatrix*, реализующая вычисления матрицы интегралов взаимодействия электронов с ядрами

Функция *getVMatrix* реализует вычисления матрицы интегралов взаимодействия электронов с ядрами. Эта функция зависит от матрицы координат базисных функций R , от коэффициентов Гауссовых экспонент a , от количества базисных

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						44
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

функций $nBasis$, матрицы зарядов ядер атомов входящих в молекулу Z , от матрицы координат ядер Rn и от числа атомов в молекуле $nAtom$ (приложение В, листинг 4).

Согласно пункту 1.8 происходит тройное заикливание процедуры для заполнения двумерного массива V – матрицы взаимодействия ядер, так как помимо комбинирования Гауссовых функций между собой происходит после каждой такой комбинации комбинирование с оператором, учитывающим электростатическое поле ядра.

3.1.5 Функция $eeInt$ – вспомогательная функция для реализации вычисления интегралов межэлектронного взаимодействия

Данная функция (приложение В, листинг 5) зависит от восьми переменных, четыре из которых определяют начало координат Ra , Rb , Rc и Rd базисных функций, которых четыре, поскольку интеграл межэлектронного взаимодействия берется от четырех функций и четыре остальные – экспоненциальные коэффициенты aa , ab , ac и ad , реализуя при этом частичное вычисление интеграла межэлектронного взаимодействия.

3.1.6 Функция $getGMatrix$, реализующая вычисления матрицы интегралов межэлектронного взаимодействия

Функция $getGMatrix$ (приложение В, листинг 6) возвращает матрицу интегралов межэлектронного взаимодействия G , зависит от матрицы координат Гауссовых орбиталей R , коэффициентов Гауссовых экспонент a , количества базисных функций $nBasis$, матрицы плотности P , использует в себе вспомогательную функцию $eeInt$. Согласно теории описанной в главе 1, для заполнения матрицы G необходимо пройти четырех кратный цикл, дабы интеграл оперирует с четырьмя функциями.

3.1.7 Функция $getDMatrix$, реализующая вычисления матрицы плотности

Согласно теории описанной в первой главе, реализован программный код (приложение Г, листинг 7). Функция зависит от трех аргументов: аргумента C – матрицы коэффициентов разложения базисных функций, $nBasis$ – числа базисных функций, для молекулы воды используется в данной работе базис GTO-3G (Гауссов тип атомных орбиталей – три Гауссовы функции), $nOcc$ – общее число орбиталей заселенных электронами.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						45
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

3.1.8 Функция solveC, реализующая вычисления матрицы коэффициентов разложения атомных орбиталей

В приложении Г, листинга 8 приведен код, реализующий вычисление коэффициентов разложения C_{ij} базисных функций, которых в случае молекулы воды 5: две орбитали s -типа и одна – p -типа у атома кислорода, и по одной орбитали s -типа от каждого из двух атомов водорода. В коде реализована процедура нахождения приведенной матрицы Фока (глава 1) и затем реализован поиск собственных значений и собственных векторов для этого приведенной матрицы Фока. В собственных векторах будут находиться и новые уточненные коэффициенты разложения атомных орбиталей C_{ij} , которые будут становиться уже с каждой новой итерацией коэффициентами молекулярных орбиталей.

3.1.9 Функция normalizeC, реализующая нормализацию коэффициентов разложения атомных орбиталей

В листинге 9 приложения Д, описан код функции, реализующий нормализацию коэффициентов разложения C_{ij} атомных орбиталей. Функция зависит от трех переменных: матрицы C коэффициентов разложения атомных орбиталей, матрицы S интегралов перекрывания и $nBasis$ – числа базисных функций. На выходе функции реализуется матрица нормализованных коэффициентов разложения C .

3.1.10 Функция getElectronicEnergy, реализующая вычисления электронной энергии молекулы или атома для замкнутых оболочек

Функция *getElectronicEnergy*, код которой описан в приложении Д листинга 10, возвращает число – энергию электронов по формуле, описанной в теории. В то время эта функция зависит от четырех переменных: матрицы ядерного гамильтониана h (сумма кинетической энергии электронов и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядрами молекулы или системы атомов), матрицы Фока F , матрицы плотности вероятности P и числа базисных функций $nBasis$.

3.1.11 Функция getNucleiEnergy, реализующая вычисления энергии ядер молекулы или атома

В приложении Е, листинг 11, представлен программный код по вычислению энергии ядер атомов. Энергия ядер вычисляется использованием формулы, которая

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						46
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

получается путем нахождения градиента от силы взаимодействия каждой пары ядер по закону Кулона. Полная потенциальная энергия ядер складывается из суммы всевозможных взаимодействующих пар ядер потенциальных энергий в молекуле или системе атомов. В случае молекулы воды полная потенциальная энергия ядер будет складываться из двух пар потенциальных энергий кислорода и водорода и пары водорода и водорода. Данная функция зависит от трех переменных: матрицы-строки всех зарядов ядер Z молекулы или системы атомов (в случае молекулы воды, матрица-строка будет содержать в себе три элемента: $8\ 1\ 1$, где 8 – это заряд ядра атома кислорода, и 1 и 1 – заряды ядер от двух атомов водорода), от матрицы координат ядер молекулы Rn и от числа атомов в молекуле или системе атомов $nAtom$.

3.1.12 Функция SCFCycle, реализующая процедуру самосогласования

Листинг 12 в приложении E описывает код, автоматизирующий процедуру самосогласования. Функция зависит от большого количества переменных: матрицы плотности вероятности P , матрицы координат Гауссовых функций R , матрицы-строки Гауссовых экспонент a , числа базисных функций $nBasis$, матрицы-строки зарядов ядер Z молекулы или системы атомов, координат ядер Rn атомов в молекуле или в системе атомов, числа атомов $nAtom$ в молекуле или системе атомов, числа электронов N и, наконец, числа итераций $iter$. Следует отметить, что, чем больше числа итераций будет проделано, тем точнее будет получаться результат при вычислении энергии электронов, это при условии, что получающаяся в результате итерационная последовательность сходится. Иногда, вместо числа итераций $iter$ используется параметр точности с калибровкой по энергии электронов, так как если итерационная последовательность сходится, то каждое предыдущее значение энергии будет все меньше и меньше отличаться от последующего значения. Как раз так и глубина этого процесса и повлияет на количество итераций; допуск по разности между предыдущим и последующим значением энергии – наперед заданная точность – и определит число итераций. На ходе функция возвращает большой арсенал значений: матрицу интегралов перекрывания S , матрицу интегралов кинетической энергии T , матрицу интегралов взаимодействия электронов и ядер молекулы или системы атомов, ядерный гамильтониан h (представляющий собой сумму матрицы кинетической энергии электронов в молекуле или системе атомов и матрицы взаи-

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		47

модействия электронов с ядрами), матрицу интегралов межэлектронного взаимодействия G , матрицу Фока F , матрицу плотности вероятности электронов P обнаружения в элементарном объеме и, наконец, матрицу коэффициентов разложения C базисных функций.

3.1.13 Скрипт *in*, реализующий задание начальных входных значений переменных

В листинг 13 приложения Ж представлен код скрипта с входными (изначальными) данными. Для корректной работы программы необходимо во входном файле *in* определить число электронов N в молекуле или системе; число $nAtom$ атомов в молекуле или системе; вектор-строку Z с зарядами ядер; список координат Rn ядер атомов в системе; число базисных функций $nBasis$; список Гауссовых экспонент a , список Гауссовых центров R ; вычисление и сохранение в переменную S матрицы интегралов перекрывания, в переменную h – матрицы ядерного гамильтониана. В переменной P определяется пробная матрица плотности вероятности. Все значения должны быть определены верно. В дальнейшем возможно оперировать координатами ядер и проверять действительно ли заданные координаты положения ядер соответствуют минимуму электронной энергии (энергию ядер как величину постоянную можно не рассматривать и откинуть).

3.1.14 Тестовый скрипт *test4* в одну итерацию

В приложении Л, листинг 14, описан тестовый программный код для реализации процедуры самосогласования в одну итерацию. Скрипт удобен тем, что позволяет проверять сходимость пошагово, и пользователь способен проследить сходимость уже на ранних итерациях. Скрипт вычисляет матрицу интегралов межэлектронного взаимодействия и сохраняет в переменную G , матрицу Фока – в F , матрицу коэффициентов разложения атомных орбиталей – в C , реализует процедуру нормализации коэффициентов разложения атомных орбиталей и сохраняет в переменную S и, наконец, вычисляет матрицу плотности вероятности и электронную энергию молекулы или системы атомов, сохраняя соответственно в переменные P и *ENERGY*.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		48

3.1.15 Скрипт RUN, автоматизирующий процесс вычисления полной энергии электронов

Для того, чтобы автоматизировать многократное выполнение тестового скрипта test4 используется скрипт RUN автоматизирующий вычислительную работу всего процесса вычисления, приложение Л, листинг 15. Скрипт RUN инициализирует входные данные посредством скрипта in, задает количество итераций переменной times, инициализирует массив, куда будет происходить запись значений энергий с каждым шагом итерации. Следующим этапом, собственно запускает процедуру самосогласования, во время расчета в командной строке обозначается на каком этапе в данный момент времени находится процесс вычисления. После окончания вычисления, результаты графически отображаются.

3.2 Результаты расчета по вычислению полной энергии электронов в молекуле воды

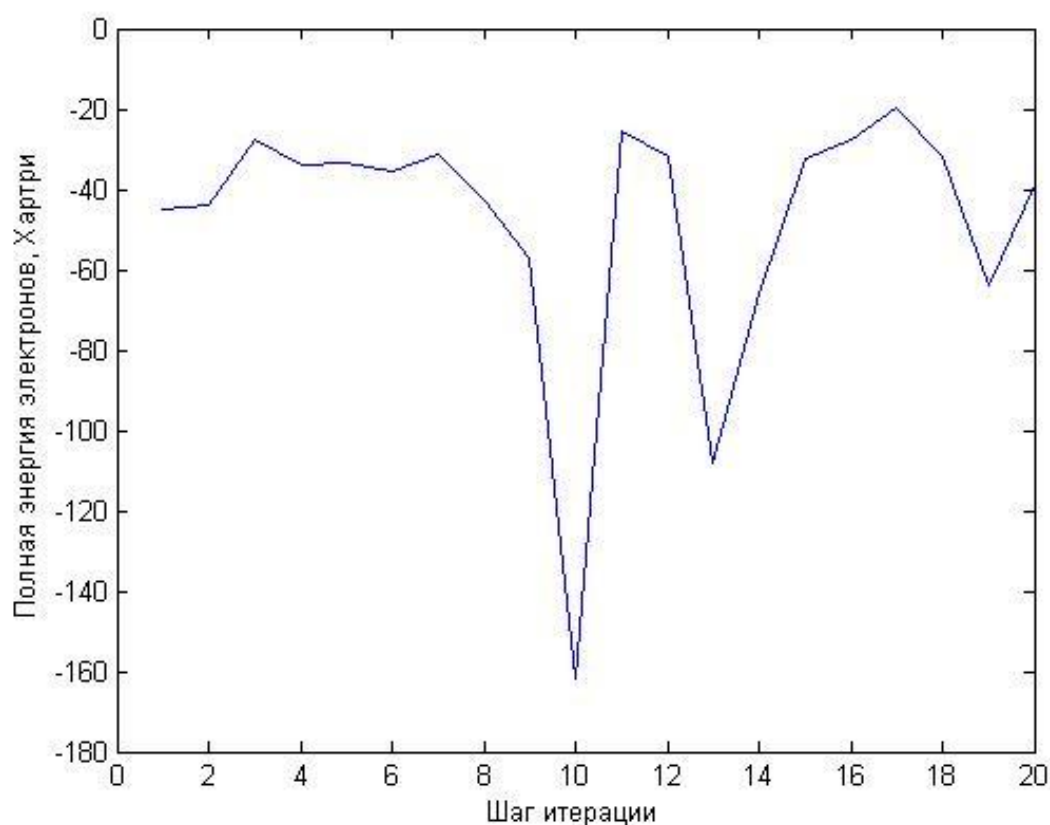


Рисунок 3.2.1 – Итерационный процесс вычисления полной энергии электронов в зависимости от шага итерации

В результате реализации квантово-механического метода для расчета полной энергии молекулы воды методом Хартри – Фока – Рутаана должна получиться,

главным образом, итерационная последовательность значений полной энергии электронов. Если всякий следующий раз разница между последующей и предыдущей итерацией становится меньше – следует, что последовательность сходится и можно переходить к калибровочным процедурам (сравнивать результат с расчетами сделанными ранее, либо сравнивать с экспериментальными данными). Как видно из рисунка 1 и из списка значений (приложение М) на первых шагах итерационная процедура проходит стабильно, но в дальнейшем, на 10 шаге, расходится. Поэтому проводят дополнительное тестирование программного кода.

3.3 Аналитический вид Гауссовой функции

В приложении Н листинга 16 приведен аналитический вид Гауссовой функции, посредством которой получались формулы (глава 1) для вычисления молекулярных интегралов. Непосредственное, само, интегрирование при вычислении молекулярных интегралов не проводилось, так как интегралы перекрывания и кинетической энергии электронов существуют в конечных квадратурах, а интегралы взаимодействия электронов с ядрами и межэлектронного взаимодействия сводились к вычислению интеграла ошибок – одним словом – использовались приведенные формулы. Поэтому для получения графического отображения волновых функций для молекулы воды (приложение Н, листинг 17) необходима изначальная аналитическая форма Гауссовой функции. Поскольку для квантово-механического расчета молекулы воды был выбран базис GTO-3G поэтому ныне получившаяся функция – молекулярная орбиталь – будет состоять из суммы трех Гауссовых функций с уточненными коэффициентами C_{ij} .

3.4 Результаты расчета по вычислению функций молекулярных орбиталей молекулы воды

Волновые функции проекций молекулярных орбиталей на ось x получаются в процессе реализации программы листинга 17 в приложении Н.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						50
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

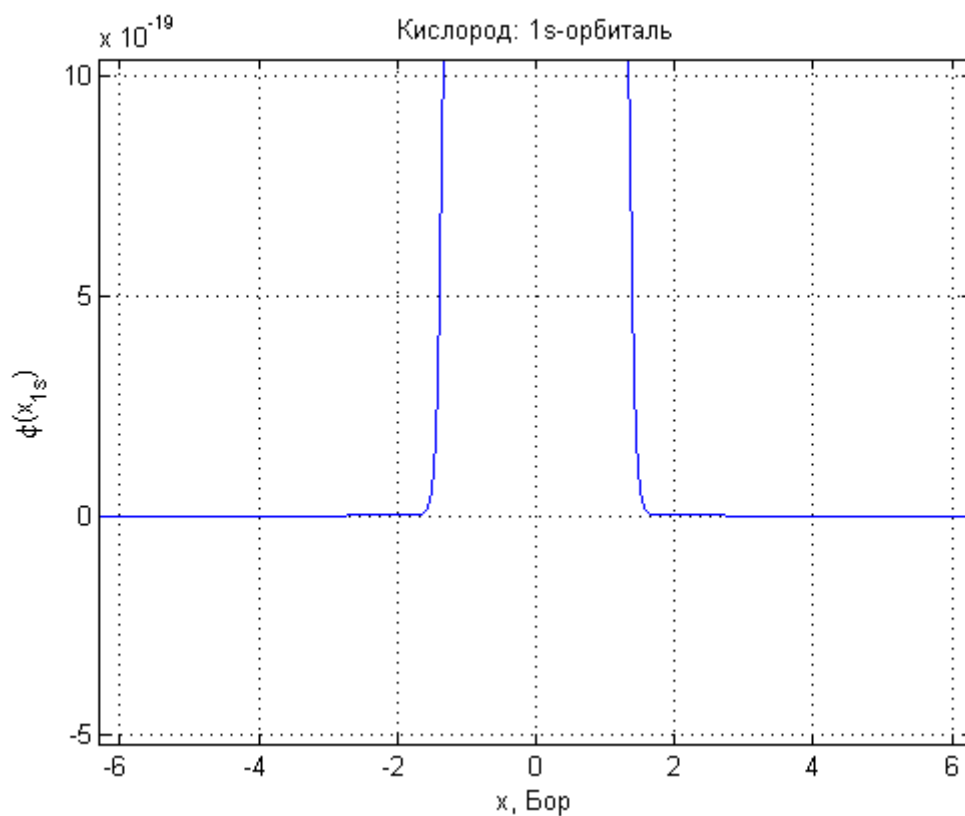


Рисунок 3.4.1 Проекция волновой функции молекулярной 1s-орбитали кислорода на ось Ox

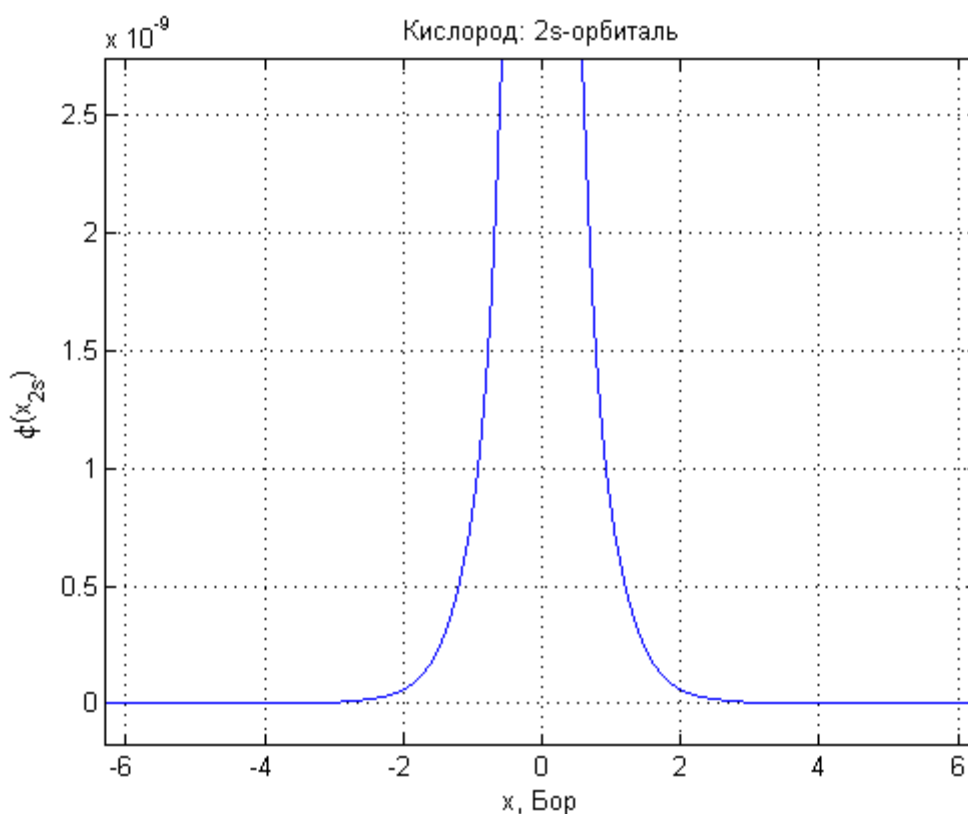


Рисунок 3.4.2 Проекция волновой функции молекулярной 2s-орбитали кислорода на ось Ox

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

ВКР.145375.090404.ПЗ

Лист

51

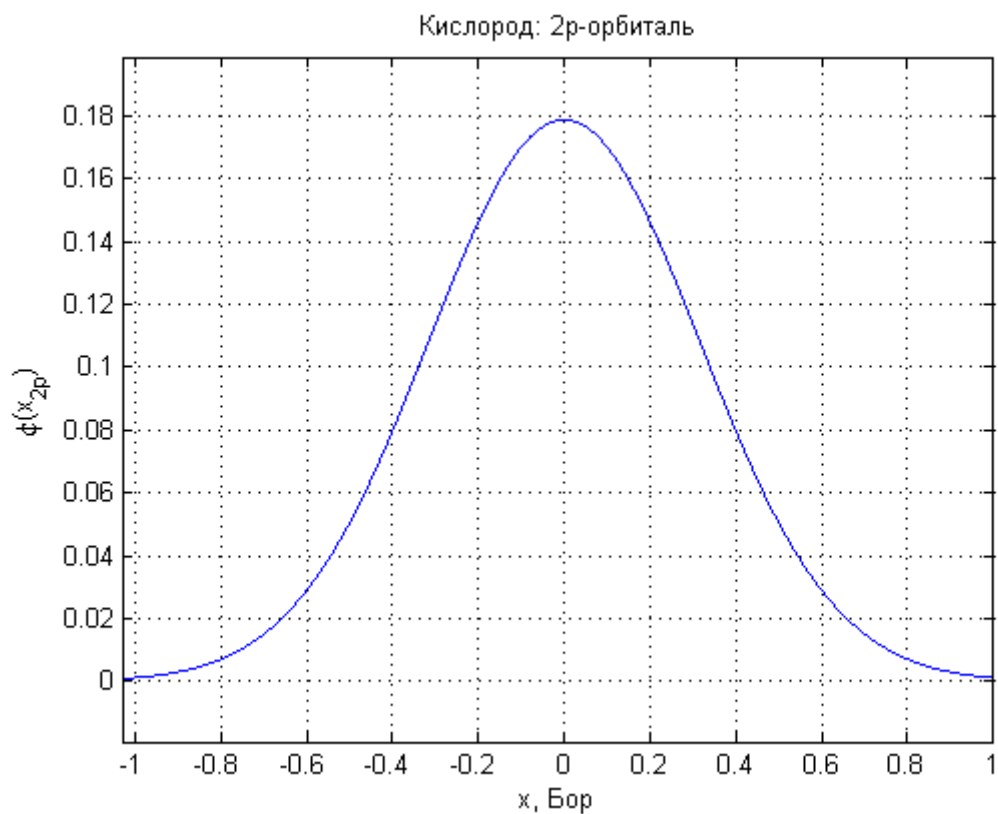


Рисунок 3.4.3 Проекция волновой функции молекулярной 2s-орбитали кислорода на ось Ox

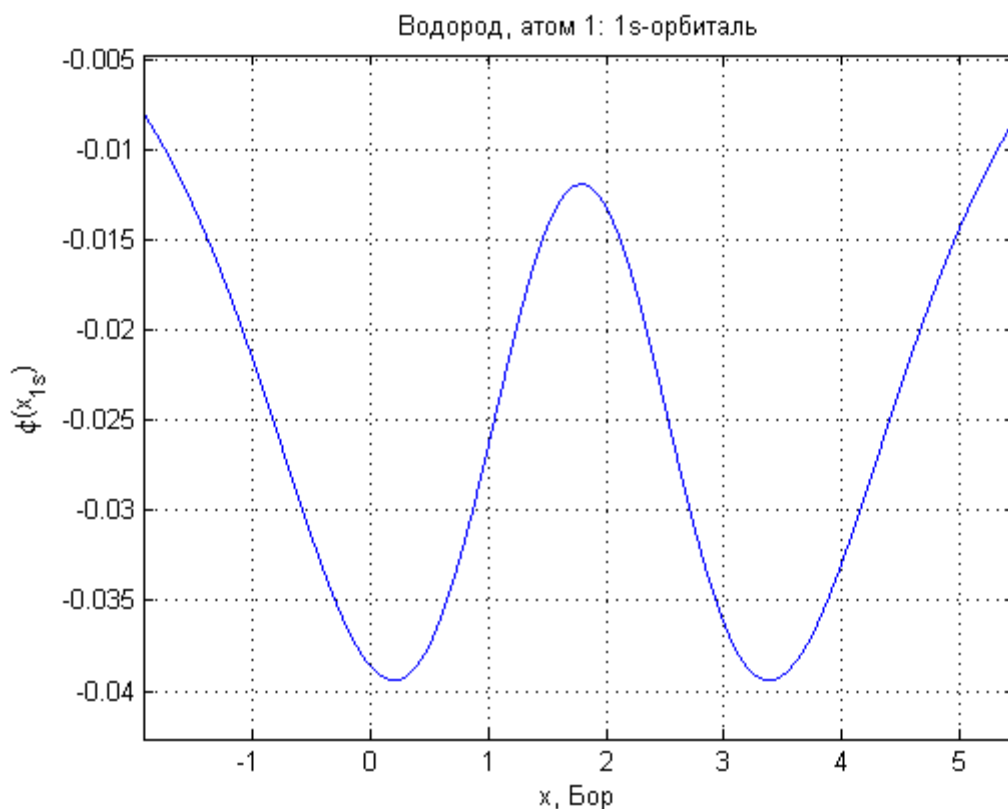


Рисунок 3.4.4 Проекция волновой функции молекулярной 2s-орбитали кислорода на ось Ox

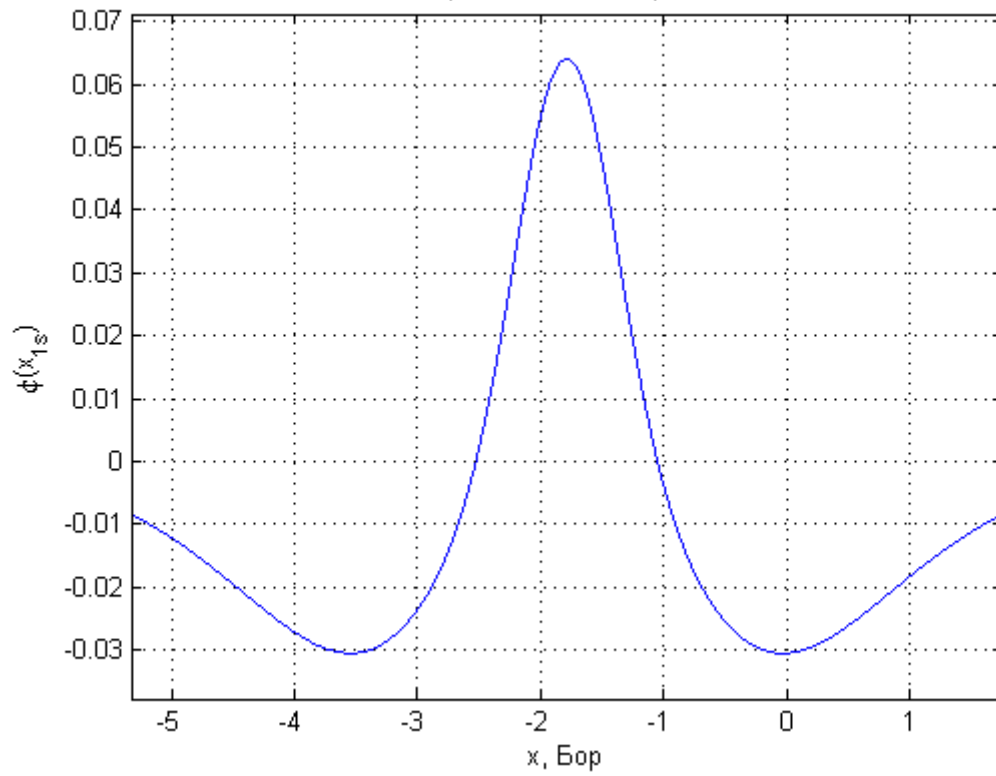
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

ВКР.145375.090404.ПЗ

Лист

52

Водород, атом 2: 1s-орбиталь



Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

ВКР.145375.090404.ПЗ

Лист

53

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для того чтобы получить результаты используя квантовые методы, безусловно, необходимо прибегнуть к электронно-вычислительным машинам. Недаром практическая квантовая физика и химия относятся к компьютерным наукам, так как просто не в состоянии практически реализоваться без их участия. Настоящая магистерская диссертация отображает все этапы разработки программы, позволяющей рассчитать некоторые из квантовых свойств молекулы воды – полную энергию, волновые функции молекулярных орбиталей.

Как было сформулировано в задачах магистерской диссертации: определить необходимый теоретический минимум (набор правил), способный разрешить проблему вычисления квантовых свойств воды, был отображен в первой главе настоящей магистерской диссертации. Не все краеугольные моменты были хорошо и понятно описаны в литературе, поэтому приходилось анализировать физическую ситуацию процесса, чтобы не терять из поля зрения разрешение проблемы расчета.

Переходя к выводу на вторую поставленную задачу, средой разработки для реализации квантового метода для расчета квантовых свойств молекулы воды была выбрана среда Matlab; обладая богатым арсеналом математических средств и библиотек, позволяет не углубляться в стандартные математические процедуры (например, поиск собственных значений и собственных векторов матрицы). Несмотря на это, в среде Matlab происходили сбои при расчете молекулярных интегралов численным методом – зависания реализации процедуры. Поэтому базис Гауссовых функций в этом отношении оправдывает себя хорошо, так как позволяет уйти от численного интегрирования и использовать конечные квадратуры и пусть даже в некоторых случаях рекуррентные соотношения, хотя и позволяет только применяться для вычисления, если фигурируют химические элементы 1, 2 и 3 периода.

Относительно третьей задачи, основную проблему может доставлять оптимизация программного кода для увеличения скорости выполнения программы. Некоторые попытки оптимизировать были предприняты, например вычисление интеграла кинетической энергии электронов можно частично свести к вычислению инте-

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						54
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

грала перекрывания, таким образом, вычислив интеграл перекрывания можно использовать его данные в вычислении интеграла кинетической энергии. Перевести псевдокод программы на язык программирования Matlab получилось без затруднений.

Относительно четвертой задачи, при тестировании корректной работоспособности разработанной программы не реализовывалось сходимость по энергии в процессе процедуры самосогласованного поля. Причин может быть множество, например, некорректный выбор коэффициентов базиса, некорректный выбор типов базиса, организация процедуры самосогласованного поля и другие. Несмотря на это, можно было уследить определенную закономерность в энергии, не смотря на некоторые значения в процессе процедуры самосогласования. Полная энергия, полученная при расчете, может не походит на значения полученные в ходе других расчетов или экспериментов, эти обстоятельства могут себя оправдать ввиду сложности реализации самой программы в целом. Как только происходит процесс самосогласования, значит можно производить калибровочные процедуры для сопоставления с экспериментальными данными.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		55

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Давыдов, А.С. Квантовая механика. – 2 изд. – М.: Наука, 1973. – 704 с. – § 75. – стр. 347 – 353.
- 2 Майер, И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 384 с. – Глава 6. Метод Хартри – Фока. – стр. 197–267.
- 3 Мессиа, А. Квантовая механика / Пер с франц. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – Глава XVIII. – стр. 254 – 290.
- 4 Слэтер, Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел / Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 664 с.
- 5 Степанов, Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. — М.: Мир. – Р. 293 - 296.
- 6 Фок, В.А., Начала квантовой механики. – М.: Наука, 1976. – 376 с. – Часть IV, § 3. – стр. 273–279.
- 7 Фудзинага, С. Метод молекулярных орбиталей: Пер. с японск. – М.: Мир, 1983. – 461 с., ил.
- 8 Хартри, Д. Расчёты атомных структур. – М.: ИИЛ, 1960. – 256 с.
- 9 Cramer, Christopher J. (2002). Essentials of Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. pp. 153–189.
- 10 Davidson, Ernest; Feller, David (1986). «Basis set selection for molecular calculations». Chemical Reviews 86 (4): 681 – 696.
- 11 Jensen Frank. Introduction to Computational Chemistry. – Chichester, England: John Wiley and Sons. – P. 150 - 176.
- 12 Leach, Andrew R., Molecular Modelling: Principles and Applications. – Singapore: Longman. – P. 68 - 77.
- 13 Levine, Ira N., (1991). Quantum Chemistry (4th ed.). Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall. pp. 455 – 544.
- 14 Szabo, A., (1996). Modern Quantum Chemistry / A. Szabo, Ostlund N.S., Mineola, New York: Dover Publishing.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		56

- 15 List of quantum chemistry and solid-state physics software [Электронный ресурс] : Режим доступа : https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software – 11.07.2015.
- 16 PyQuante: Python Quantum Chemistry [Электронный ресурс] : Режим доступа : <http://pyquante.sourceforge.net/> – 11.07.2015.
- 17 PySCF [Электронный ресурс] : Режим доступа : <https://github.com/sunqm/pyscf> – 11.07.2015.
- 18 GPAW: DFT and beyond within the projector-augmented wave method [Электронный ресурс] : Режим доступа : <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/> – 11.07.2015.
- 19 Hartree – Fock program for H2 molecule. [Электронный ресурс] : Режим доступа : https://www.physics.rutgers.edu/grad/509/src_HF/Python/H2.py – 11.07.2015.
- 20 Hartree-Fock Self Consistent Field Procedure [Электронный ресурс] : Режим доступа : <https://joshuagoings.wordpress.com/2013/04/24/hartree-fock-self-consistent-field-procedure/> – 11.07.2015.
- 21 A MATLAB code for Hartree Fock calculation of H-H ground state bondlength and energy using STO-4G [Электронный ресурс] : Режим доступа : https://nanohub.org/resources/1718/h-h_gnd_state_hf.m – 11.07.2015.
- 22 ElectronicStructure/h2o.m File Reference [Электронный ресурс]: URL: http://www.cchem.berkeley.edu/chem195/h2o_8m.html#a61d37575a5f326ac28e2fcb215e0054f (дата обращения: 11.07.2015, 14:53).
- 23 Артемьев, С.Н., Электронная модель двойникового кристаллов. Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование / С.Н. Артемьев, С.В. Ланкин.– Благовещенск: 2012. С. 8.
- 24 Артемьев, С.Н., Квантовая модель переноса фотонной энергии через двойниковую прослойку в кристаллах висмута. Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование / С.Н. Артемьев, С.В. Ланкин. – Хабаровск: 2013. С. 10.
- 25 Haskell-abinitio [Электронный ресурс]: URL: <http://felipez.github.io/Haskell-abinitio/felipeZ-Haskell-abinitio-caa6ddd.zip> (дата обращения: 03.06.2016, 21:17).
- 26 Abinit [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Режим доступа : <http://www.abinit.org> – 01.06.2016.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		57

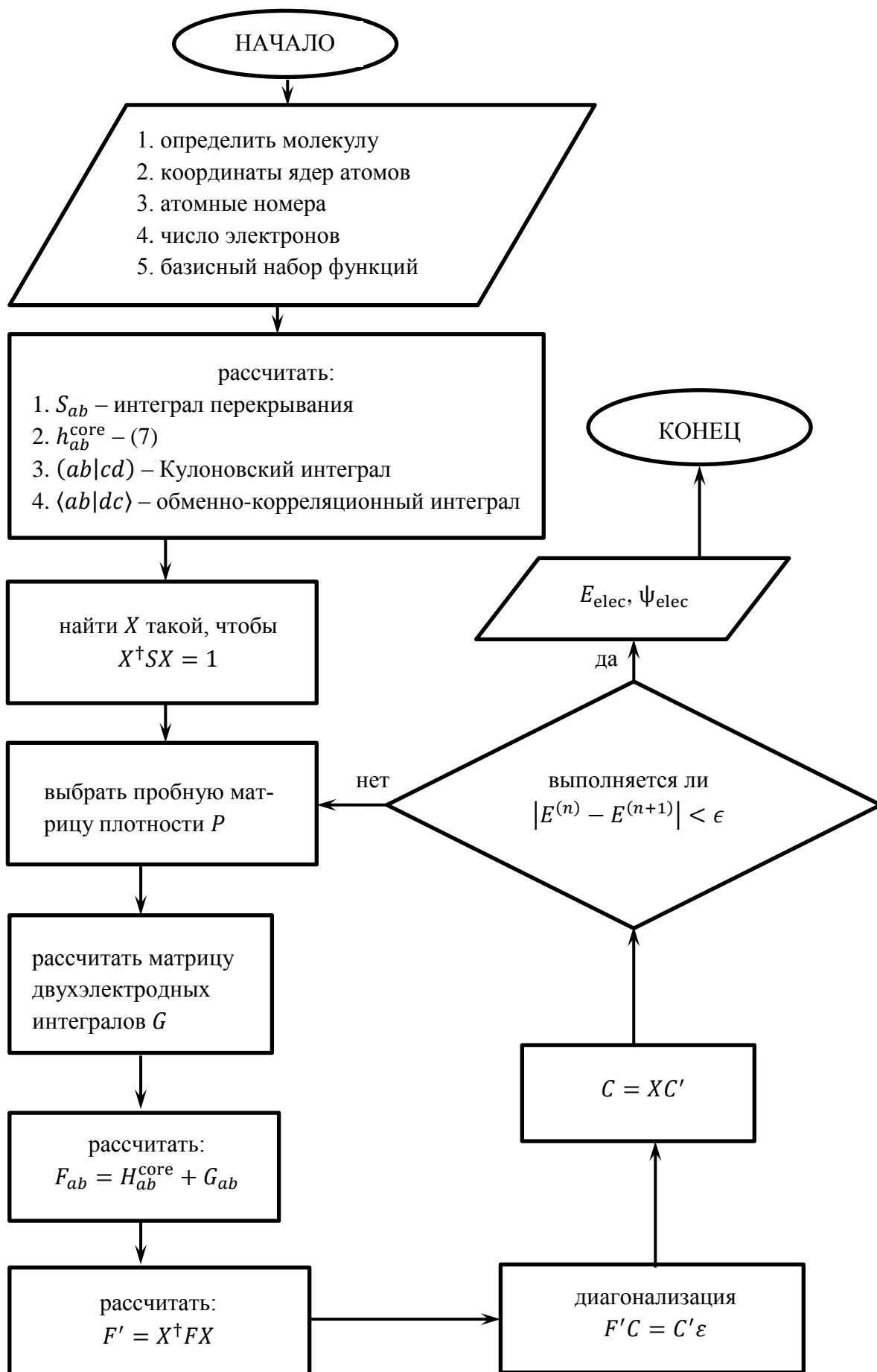
27 Introduction to the Firefly [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – 20.05.1997. – Режим доступа : <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> – 03.06.2016.

28 Schuchardt, K.L. Basis set exchange [Электронный ресурс]: A Community Database for Computational Sciences / K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T.L. Windus – Режим доступа : <https://bse.pnl.gov/bse/portal> – 12.05.2016.

					ВКР.145375.090404.ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		58

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Блок-схема алгоритма Хартри – Фока – Рутаана



Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

ВКР.145375.090404.ПЗ

Лист

59

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Листинги функций формирующих и вычисляющих матрицы интегралов перекрывания и матрицы кинетической энергии электронов

Листинг 1 Функция, заполняющая матрицу интегралами перекрывания

```
function f = getSMatrix(R, a, nBasis)
% Инициализация матрицы интегралов перекрывания
S = zeros(nBasis, nBasis);
for m = 1:nBasis
    for n = 1:nBasis
        % Заполнение матрицы происходит с участием
        % теоремы Гаусса о произведении
        % Гауссовых функций.
        aprim = a(m)*a(n)/(a(m) + a(n));
        Rprim = (norm(R(m,:) - R(n,:)));
        S(m,n) = ( pi/(a(m)+a(n)) ).^1.5 ...
        * exp( -aprim*Rprim.^2 );
    end
end
f = S;
end
```

Листинг 2 Функция, заполняющая матрицу интегралами кинетической энергии электронов

```
function f = getTMatrix(R, a, nBasis)
% Инициализация матрицы интегралов кинетической
% энергии электронов
T = zeros(nBasis, nBasis);
% Инициализация уже вычисленной матрицы интегралов
% перекрывания для повторного использования с целью
% экономии вычислительных ресурсов
S = getSMatrix(R, a, nBasis);
for m = 1:nBasis
    for n = 1:nBasis
        aprim = a(m)*a(n)/(a(m) + a(n));
        Rprim = norm(R(m,:) - R(n,:));
        T(m,n) = aprim*(3-2*aprim*Rprim.^2)*S(m,n);
    end
end
f = T;
end
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		60

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Листинги функции Бойса и функции, заполняющей матрицу интегралами взаимодействия электронов с ядрами

Листинг 3 Функция Бойса

```
function f = F0(t)
if t == 0
    f = 1;
else
    f = pi.^0.5 * erf(t.^0.5) / (2*t.^0.5);
end
```

Листинг 4 Функция формирующая и заполняющая матрицу интегралами взаимодействия электронов с ядрами

```
function f = getVMatrix(R, a, nBasis, Z, Rn, nAtom)
% Инициализация матрицы интегралов
% взаимодействия электронов и ядер
V = zeros(nBasis, nBasis);
for m = 1:nBasis
    for n = 1:nBasis
        V(m,n) = 0;
        for A = 1:nAtom
            Rp = (a(m)*R(m) + a(n)*R(n)) / (a(m) + a(n));
            t = (a(m)+a(n)) * (norm(Rp-Rn(A))) .^2;
            aprim = a(m)*a(n) / (a(m) + a(n));
            Rprim = (norm(R(m,:) - R(n,:)));
            V(m,n) = V(m,n) - 2*pi*Z(A) / (a(m)+a(n)) ...
                *exp(-aprim*Rprim.^2) * F0(t);
        end
    end
end
f = V;
end
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		61

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Листинги вспомогательной функции для вычисления матрицы интегралов межэлектронного взаимодействия и функции, заполняющей матрицу интегралами межэлектронного взаимодействия

Листинг 5 Вспомогательная функция для вычисления матрицы интегралов межэлектронного взаимодействия

```
function f = eeInt(Ra, aa, Rb, ab, Rc, ac, Rd, ad)
Rp = (aa*Ra + ab*Rb)/(aa + ab);
Rq = (ac*Rc + ad*Rd)/(ac + ad);
t = (aa + ab)*(ac + ad)/(aa + ab + ac + ad) ...
*(norm(Rp-Rq)).^2;
f = 2*pi.^2.5*exp(-aa*ab/(aa+ab)*(norm(Ra-Rb)).^2) ...
*exp(-ac*ad/(ac+ad)*(norm(Rc-Rd)).^2) ...
/((aa+ab)*(ac+ad)*(aa+ab+ac+ad).^0.5)*F0(t);
end
```

Листинг 6 Функция, заполняющая матрицу интегралами межэлектронного взаимодействия

```
function f = getGMatrix(R, a, nBasis, P)
% Инициализация матрицы межэлектронного взаимодействия
G = zeros(nBasis, nBasis);
for m = 1:nBasis
    for n = 1:nBasis
        for l = 1:nBasis
            for s = 1:nBasis
                G(m, n) = G(m, n) + P(l, s) ...
*eeInt(R(m), a(m), R(n), a(n), R(l), a(l), R(s), a(s));
                G(m, n) = G(m, n) - 0.5*P(l, s) ...
*eeInt(R(m), a(m), R(l), a(l), R(s), a(s), R(n), a(n));
            end
        end
    end
end
f = G;
end
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		62

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Листинги функции вычисления и заполнения матрицы плотности вероятности и матрицы коэффициентов C_{ij} разложения МО – ЛКАО

Листинг 7 Функция, вычисляющая и заполняющая матрицу плотности вероятности

```
function f = getDMatrix(C, nBasis, nOcc)
for m = 1:nBasis
    for n = 1:nBasis
        P(m,n) = 0;
        for ii = 1:nOcc
            P(m,n) = P(m,n) + 2*conj(C(ii,m))*C(ii,n);
        end
    end
end
end
f = P;
end
```

Листинг 8 Функция, вычисляющая матрицу коэффициентов C_{ij} разложения МО – ЛКАО

```
function f = solveC(F, S, nBasis)
F = S^(-1)*F;
[a, b] = eig(F);
v = sortrows([a, diag(b)]);
C = v(1:nBasis,1:nBasis);
f = C;
end
```

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Функция нормализации матрицы коэффициентов C_{ij} разложения МО – ЛКАО, вычисляющая электронную энергию системы

Листинг 9 Функция нормализации матрицы коэффициентов C_{ij} разложения
МО – ЛКАО

```
function f = normalizeC(C, S, nBasis)
for ii = 1:nBasis
    sum = 0;
    for m = 1:nBasis
        for n = 1:nBasis
            sum = sum + conj(C(ii,m))*C(ii,n)*S(m,n);
        end
    end
end
for m = 1:nBasis
    C(ii,m) = C(ii,m)/sum.^0.5;
end
f = C;
end
```

Листинг 10 Функция, вычисляющая электронную энергию системы

```
function f = getElectronicEnergy(h, F, P, nBasis)
sum = 0;
for m = 1:nBasis
    for n = 1:nBasis
        sum = sum + 0.5*P(m,n)*(h(m,n) + F(m,n));
    end
end
f = sum;
end
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						64
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Функция, вычисляющая энергию ядер молекулы и функция процедуры само-согласования

Листинг 11 Функция, вычисляющая энергию ядер молекулы

```
function f = getNucleiEnergy(Z, Rn, nAtom)
Vnn = 0;
for A = 1:nAtom
    for B = 1:nAtom
        if A > B
            Vnn = Vnn + Z(A)*Z(B)/norm(Rn(A) - Rn(B));
        end
    end
end
f = Vnn;
end
```

Листинг 12 Процедура самосогласования

```
function [f1,f2,f3,f4,f5,f6,f7,f8] = SCFCycle(P, R, ...
    a, nBasis, Z, Rn, nAtom, N, iter)
S = getSMatrix(R, a, nBasis);
T = getTMatrix(R, a, nBasis);
V = getVMatrix(R, a, nBasis, Z, Rn, nAtom);
%h = getTMatrix(R, a, nBasis) + getVMatrix(R, a, nBasis,
Z, Rn, nAtom);
h = T + V;
for Iteration = 0:iter
    G = getGMatrix(R, a, nBasis, P);
    F = h + G;
    C = solveC(F, S, nBasis);
    C = normalizeC(C, S, nBasis);
    P = getDMatrix(C, nBasis, N/2);
end
f1 = S; f2 = T; f3 = V; f4 = h; f5 = G; f6 = F; f7 = P;
f8 = C;
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		65

ПРИЛОЖЕНИЕ К

Начальные и базовые значения, необходимые для расчета молекулы воды

Листинг 13 Скрипт in, содержащий начальные и базовые значения, необходимые для расчета молекулы воды

```
clear, clc
format long

% Число электронов в системе
N = 10;

% Число атомов в системе
nAtom = 3;

% Список номеров атомов входящих в систему
Z0 = 8; Z1 = 1; Z2 = 1;
Z = [Z0 Z1 Z2];

% Список координат ядер атомов в системе
Rn0 = [0 0 0]; % O
Rn1 = [1.7902930823768317 0.27382997457946934 0]; % H#1
Rn2 = [-1.7902930823768317 0.273829974579469 0]; % H#2
Rn = [Rn0 Rn1 Rn2];

% Число базисных функций
nBasis = 15;

% Список гауссовых экспонент
a0 = 6.4436083000000002; a1 = 23.808861; a2 =
130.70931999999999; % O 1s
a3 = 0.38038899999999998; a4 = 1.1695960999999999; a5 =
5.0331513000000001; % O 2s
a6 = 0.38038899999999998; a7 = 1.1695960999999999; a8 =
5.0331513000000001; % O 2p
a9 = 0.16885539999999999; a10 = 0.623913730000000006; a11 =
3.4252509099999999; % H#1 1s
a12 = 0.16885539999999999; a13 = 0.623913730000000006;
a14 = 3.4252509099999999; % H#2 1s
a = [a0 a1 a2 a3 a4 a5 a6 a7 a8 a9 a10 a11 a12 a13 a14];
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		66

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ К

```
% Список Гауссовых центров
R0 = [0 0 0]; R1 = [0 0 0]; R2 = [0 0 0]; % O 1s
R3 = [0 0 0]; R4 = [0 0 0]; R5 = [0 0 0]; % O 2s
R6 = [0 0 0]; R7 = [0 0 0]; R8 = [0 0 0]; % O 2p
% H#1 1s
R9 = [1.7902930823768317 0.27382997457946934 0];
R10 = [1.7902930823768317 0.27382997457946934 0];
R11 = [1.7902930823768317 0.27382997457946934 0];
% H#2 1s
R12 = [-1.7902930823768317 0.27382997457946934 0];
R13 = [-1.7902930823768317 0.27382997457946934 0];
R14 = [-1.7902930823768317 0.27382997457946934 0];

% Массив Гауссовых центров
R = [R0; R1; R2; R3; R4; R5; R6; R7; R8; R9; R10; R11;
R12; R13; R14];

% Интеграл перекрывания
S = getSMatrix(R,a,nBasis);

% Интеграл суммы кинетической и потенциальной энергии в
поле ядер
h = getTMatrix(R,a,nBasis) + getVMa-
trix(R,a,nBasis,Z,Rn,nAtom);

% Первоначальная пробная матрица плотности вероятности
P = zeros(nBasis, nBasis);
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						67
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

ПРИЛОЖЕНИЕ Л

Листинг 14 Тестовый скрипт test4 для отработки процедуры самосогласования в одну итерацию

```
G = getGMatrix(R, a, nBasis, P);
F = h + G;
C = solveC(F, S, nBasis);
C = normalizeC(C, S, nBasis);
P = getDMatrix(C, nBasis, N/2);
ENERGY = getElectronicEnergy(h, F, P, nBasis);
```

Листинг 15 Программа реализующая итерационный процесс для вычисления полной энергии электронов с заданной точностью используя тестовый скрипт test4 и графическое отображение итерационной сходимости

```
% Заполнение пространства имен переменными из in.m
in
% Число итераций
times = 20;
% Инициализация массива для сохранения энергии в процессе итерации
save = zeros(times, 1);
% Начало итерационной процедуры самосогласования
for i=1:times
% Процедура самосогласования в одну итерацию
test4
toShow = sprintf('Шаг #%d: %d', i, ENERGY);
disp(toShow)
save(i) = ENERGY;
% Конец итерационной процедуры самосогласования
end
% Отображение столбца результатов
save
% Отображение графика зависимости полной энергии электронов от номера итерации
plot(1:numel(save), real(save))
xlabel('Шаг итерации')
ylabel('Полная энергия электронов, Хартри')
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		68

ПРИЛОЖЕНИЕ М

Значения электронной энергии в зависимости от шага итерации

real (save)

ans =

1.0e+02 *

-0.448911043546207

-0.438141744141883

-0.275094804062041

-0.339809247329483

-0.333483265274360

-0.353183476369658

-0.312931830820283

-0.429464910541760

-0.568686648454331

-1.616436754261063

-0.257369485868342

-0.316871681765841

-1.082417427463857

-0.660647390631509

-0.325758674670648

-0.276638947504022

-0.199035430835612

-0.320198358042693

-0.640140578605346

-0.389102643766412

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		69

ПРИЛОЖЕНИЕ Н

Аналитический вид Гауссовой функции и графики зависимости проекции значений на ось x волновой функции от x координаты

Листинг 16 Аналитический вид Гауссовой функции

```
function f = phi(x, y, z, Rx, Ry, Rz, C, alpha)
f = C.*exp(-alpha.*(norm([x-Rx, y-Ry, z-Rz])).^2);
end
```

Листинг 17 Программа *plotWF*, реализующая графическое отображение проекций молекулярных орбиталей молекулы воды на ось x

```
%phi(x, y, z, Rx, Ry, Rz, C, alpha)

C = real(C)

syms x y z
% Три Гауссовы функции для 1s орбитали атома кислорода
O1s1 = @(x, y, z) phi(x, y, z, 0, 0, 0, 1, a(1));
O1s2 = @(x, y, z) phi(x, y, z, 0, 0, 0, 1, a(2));
O1s3 = @(x, y, z) phi(x, y, z, 0, 0, 0, 1, a(3));
% МО - ЛКАО Гауссовых функций
% с уточненными коэффициентами разложения
O1s = @(x, y, z) C(1, 1).*O1s1(x, y, z)+ ...
    C(2, 2).*O1s2(x, y, z)+C(3, 3).*O1s3(x, y, z);

ezplot(O1s(x, 0, 0));

title('Кислород: 1s-орбиталь')
xlabel('x, Бор')
ylabel('\phi(x_1_s)')

grid on

% Три Гауссовы функции для 2s орбитали атома кислорода
O2s1 = @(x, y, z) phi(x, y, z, 0, 0, 0, 1, a(4));
O2s2 = @(x, y, z) phi(x, y, z, 0, 0, 0, 1, a(5));
O2s3 = @(x, y, z) phi(x, y, z, 0, 0, 0, 1, a(6));
% МО - ЛКАО Гауссовых функций
% с уточненными коэффициентами разложения
O2s = @(x, y, z) C(4, 4).*O2s1(x, y, z)+ ...
    C(5, 5).*O2s2(x, y, z)+C(6, 6).*O2s3(x, y, z);
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		70

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Н

```
figure

ezplot(O2s(x,0,0))

title('Кислород: 2s-орбиталь')
xlabel('x, Бор')
ylabel('\phi(x_2_s)')

grid on

% Три Гауссовы функции для 2p орбитали атома кислорода
O2p1 = @(x,y,z) phi(x,y,z,0,0,0,1,a(7));
O2p2 = @(x,y,z) phi(x,y,z,0,0,0,1,a(8));
O2p3 = @(x,y,z) phi(x,y,z,0,0,0,1,a(9));
% МО - ЛКАО Гауссовых функций
% с уточненными коэффициентами разложения
O2p = @(x,y,z) C(7,7).*O2p1(x,y,z)+ ...
        C(8,8).*O2p2(x,y,z)+C(9,9).*O2p3(x,y,z);
figure
ezplot(O2p(x,0,0))

title('Кислород: 2p-орбиталь')
xlabel('x, Бор')
ylabel('\phi(x_2_p)')

grid on

% Три Гауссовы функции для 1s орбитали I атома водорода
H1_1s1 = @(x,y,z) phi(x,y,z,1.7902930823768317, ...
        0.27382997457946934,0,1,a(10));
H1_1s2 = @(x,y,z) phi(x,y,z,1.7902930823768317, ...
        0.27382997457946934,0,1,a(11));
H1_1s3 = @(x,y,z) phi(x,y,z,1.7902930823768317, ...
        0.27382997457946934,0,1,a(12));
% МО - ЛКАО Гауссовых функций
% с уточненными коэффициентами разложения
H1_1s = @(x,y,z) C(10,10).*H1_1s1(x,y,z)+ ...
        C(11,11).*H1_1s2(x,y,z)+C(12,12).*H1_1s3(x,y,z);
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		71

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Н

```
figure
ezplot(H1_1s(x,0,0))
title('Водород, атом 1: 1s-орбиталь')
xlabel('x, Боп')
ylabel('\phi(x_1_s)')

grid on

% Три Гауссовы функции для 1s орбитали II атома водорода
H2_1s1 = @(x,y,z) phi(x,y,z,-1.7902930823768317, ...
    0.273829974579469,0,1,a(13));
H2_1s2 = @(x,y,z) phi(x,y,z,-1.7902930823768317, ...
    0.273829974579469,0,1,a(14));
H2_1s3 = @(x,y,z) phi(x,y,z,-1.7902930823768317, ...
    0.273829974579469,0,1,a(15));
% МО - ЛКАО Гауссовых функций
% с уточненными коэффициентами разложения
H2_1s = @(x,y,z) C(13,13).*H2_1s1(x,y,z)+ ...
    C(14,14).*H2_1s2(x,y,z)+C(15,15).*H2_1s3(x,y,z);
figure
ezplot(H2_1s(x,0,0))
title('Водород, атом 2: 1s-орбиталь')
xlabel('x, Боп')
ylabel('\phi(x_1_s)')

grid on
```

					ВКР.145375.090404.ПЗ	Лист
						72
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		