

Tomasz Wójcik

**BADANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ PROSTYCH UKŁADÓW MOLEKULARNYCH
METODĄ AB INITIO**

**Praca doktorska wykonana
w Instytucie Chemii Organicznej
i Fizycznej Politechniki
Wrocławskiej pod kierunkiem:
prof. dr hab. Henryka Chojnackiego**

WROCŁAW 1979

Panu Profesorowi Henrykowi Chojnackiemu
serdecznie dziękuję za wprowadzenie w pasjonu-
jącą dziedzinę chemii oraz ciągłą opiekę
okazywaną w trakcie wykonywania tej pracy.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	4
2. BAZY FUNKCYJNE STOSOWANE W OBLICZENIACH AB INITIO	5
2.1. Orbitale Hartree-Focka	5
2.2. Orbitale wodoropodobne	6
2.3. Funkcje typu orbitali Slatera	7
2.4. Funkcje gaussowskie	9
2.4.1. Kartezjańskie funkcje gaussowskie	10
2.4.2. Sferyczne funkcje gaussowskie	13
2.4.3. Elipsoidalne funkcje gaussowskie	17
2.4.4. Zrównoważone funkcje gaussowskie	17
2.4.5. Uniwersalne funkcje gaussowskie	18
2.5. Funkcje mieszane i mieszane bazy funkcyjne	19
2.6. Funkcje transformowane	22
2.7. Funkcje centrowane na wiązaniach, poza jądrami oraz poza wiązaniem	23
2.8. Ocena jakości bazy	26
3. ZAGADNIENIE ENERGII KORELACJI	29
4. CEL PRACY	32
5. WYNIKI OBLICZEŃ	33
5.1. Obliczenia dla cząsteczki wodoru	34
5.2. Obliczenia dla jonu H_3^+	56
5.3. Obliczenia dla liniowego układu H_3	64
5.4. Obliczenia dla cząsteczki fluorowodoru	69
5.5. Obliczenia dla cząsteczki amoniaku	83
5.6. Obliczenia dla cząsteczki wody	91
5.7. Obliczenia dla dimeru fluorowodoru	101

6. DYSKUSJA WYNIKÓW	103
7. INFORMACJE NA TEMAT OPROGRAMOWANIA	116
8. STRESZCZENIE	118
LITERATURA	119

1. WPROWADZENIE

Teoretyczne podstawy przybliżonego rozwiązywania równania Schrödingera dla układu wielu elektronów w polu nie poruszających się jąder, znane są od przeszło pięćdziesięciu lat ^{1,2}. Znalezienie takiego rozwiązania związane jest z obliczeniem znacznej liczby całek jedno- i dwuelektronowych, które nie zawsze jest sprawą trywialną. Do roku 1950, tzn. do czasu dopóki Boys³ nie zaproponował użycia funkcji gaussowskich jako funkcji bazowych w przybliżonym rozwiązywaniu równania Schrödingera, metody typu *ab initio*, a więc takie w których nie stosuje się dodatkowych przybliżeń związanych z wyznaczaniem całek, nie były rozwijane.

Zastosowanie maszyn cyfrowych w chemii kwantowej oraz wprowadzenie wspomnianych już funkcji spowodowały gwałtowny rozwój metod typu *ab initio*. W ciągu ostatnich dwudziestu lat powstało kilkanaście programów wyznaczania struktury elektronowej układów chemicznych wymagających stosowania gaussowskiej bazy funkcyjnej. Wprawdzie obliczanie całek dwuelektronowych w bazie gaussowskiej nie nastręcza większych trudności, jak również czas obliczania pojedynczej całki jest znikomy, jednak liczba obliczanych całek jest tak duża, zwłaszcza dla dużych układów molekularnych, że całkowity czas obliczeń oraz przechowywanie tych całek niejednokrotnie uniemożliwiają przeprowadzenie obliczeń. Z tych też względów wybór odpowiedniej bazy funkcyjnej nadal pozostaje istotnym problemem w badaniach kwantowo-chemicznych, jak również uzasadniona jest potrzeba dalszych badań w tym kierunku.

2. BAZY FUNKCYJNE STOSOWANE W OBLICZENIACH AB INITIO

2.1. Orbitale Hartree-Focka

Zaproponowana przez Hartree¹ i Focka² metoda przybliżonego rozwiązywania równania Schrödingera pozwala na znalezienie funkcji falowych badanego układu wieloelektronowego. Orbitale Hartree-Focka, jako rozwiązania równań Hartree-Focka mogą być wyznaczone wyłącznie numerycznie i tylko dla atomów. Dla cząsteczek, pole potencjału w którym poruszają się elektrony na ogół nie posiada symetrii sferycznej. Uniemożliwia to przeprowadzenie równań Hartree-Focka w układ równań różniczkowych zwyczajnych i numeryczne ich rozwiązanie jest praktycznie niewykonalne. Niedogodność tę można obejść stosując analityczne przybliżenia orbitali Hartree-Focka. Przybliżenia te są podstawą większości metod chemii kwantowej, przy czym wg Roothaana³ orbitale Hartree-Focka są aproksymowane kombinacją liniową znanych funkcji

$$\psi_p = \sum_{i=1}^m c_{pi} x_i \quad , \quad / 1 /$$

gdzie ψ_p - orbital Hartree-Focka, $\{x_i\}$ - układ znanych funkcji
 c_{pi} - współczynniki kombinacji liniowej.

Zgodnie z metodą wariacyjną Ritza, na podstawie której zostały wyprowadzone równania Hartree-Focka, funkcje x_i muszą tworzyć układ zupełny co oznacza, że każda funkcja dopuszczalna zagadnienia wariacyjnego może być z dowolną dokładnością przybliżona w sensie bliskości pierwszego rzędu przez kombinację liniową

$$y_n = \sum_{i=1}^n a_i x_i \quad , \quad / 2 /$$

jeśli n jest dostatecznie duże. Z drugiej strony pamiętać należy, że wariacyjna metoda Ritza polega na poszukiwaniu ekstremum funkcjonału nie na dowolnych krzywych dopuszczalnych danego zagadnienia wariacyjnego, lecz na dowolnych kombinacjach liniowych /2/ ze stałymi współczynnikami, będącymi pierwszymi n wyrazami ciągu funkcji $\{x_i\}^4$. Funkcje te y_n muszą być również dopuszczalne w danym zagadnieniu wariacyjnym, co narzuca pewien wybór funkcji x_i . Tak więc dokładne rozwiązanie zagadnienia wariacyjnego można otrzymać dla $n \rightarrow \infty$. Warunek ten w praktyce nigdy nie jest spełniony, jeśli jednak stosując skończony zbiór funkcji x_i otrzymuje się wyniki będące w dobrej zgodności z doświadczeniem to zbiór taki określany jest w literaturze jako "prawie zupełny". Bardziej poprawną nazwą takiego zbioru funkcji wydaje się być pojęcie /"bazy nasyconej"⁵/

Obszerny lecz w tej chwili niepełny przegląd stosowanych w obliczeniach kwantowych funkcji podali Burden i Wilson⁶. Dla pełności opisu należy zatem wspomnieć o niektórych bazach przez nich opisanych.

2.2. Orbitale wodoropodobne

Orbitale wodoropodobne są analitycznym rozwiązaniem równania Schrödingera dla atomu wodoru i mają następującą postać

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad / 3 /$$

gdzie

Y_l^m - funkcja kulista, R_{nl} - unormowana funkcja radialna zawierająca wielomian stopnia $n-1$ ze względu na r .

Orbitale te tworzą ortogonalny układ funkcji zespolonych, jednakże proste przekształcenia pozwalają otrzymać równoważny zbiór funkcji

rzeczywistych. Ze względu na zbyt wolną zbieżność obliczeń orbitali wodoropodobne nie znalazły szerszego zastosowania.

2.3. Funkcje typu orbitali Slatera

W chemii kwantowej często stosowane są orbitale wprowadzone przez Slatera⁷. Zawierają one taką samą funkcję kulistą jak orbitale wodoropodobne, natomiast w części radialnej występujący w funkcji wodoropodobnej wielomian stopnia $n-1$ zastąpiony jest członem r^{n-1} . Ponadto zamiast głównej liczby kwantowej n wprowadza się efektywną główną liczbę kwantową n^* . Tak więc funkcja radialna ma następującą postać

$$R_{nl} = N_n r^{n^*-1} \exp\left[-\frac{Z-s}{n^* a_0} r\right], \quad / 4 /$$

gdzie s - stała ekranowania obliczana wg reguł podanych przez Slatera.

Orbitale Slatera nie są funkcjami ortogonalnymi, lecz przy pomocy procedury ortogonalizacji Schmidta lub Löwdina można otrzymać układ funkcji ortogonalnych.

Funkcje typu orbitali Slatera STO /Slater Type Orbitals/ różnią się od orbitali Slatera tym, że w funkcji radialnej pojawia się główna liczba kwantowa n , zaś wykładnik jest parametrem wariacyjnym pozwalającym jak najlepiej aproksymować orbitale Hartree-Focka.

Zasadniczą niedogodnością w przypadku stosowania funkcji STO w obliczeniach kwantowych jest to, że dwuelektronowe wielocentrowe całki są trudne do obliczenia^{8,9}. Rozwój techniki komputerowej i jej zastosowanie w chemii kwantowej spowodowały, że nie tylko nie zaniechano stosowania tych funkcji, lecz szukano coraz to

lepszich przybliżeń orbitali Hartree-Focka stosując STO lub ich kombinacje. I tak Clementi^{10,11} podał kombinacje liniowe funkcji STO, w które rozwijane były orbitale pierwiastków o $Z \leq 37$. Kombinacje te stanowiły bazę funkcji atomowych w obliczeniach dla cząsteczek.

Huzinaga¹² zaproponował bazę atomową STO dla atomów od Li do Ar używając funkcji 1s i 2p tzn. wszystkie orbitale atomowe typu s zastąpione zostały zbiorem niezależnych funkcji 1s. Oznacza to, że np. dla atomu Li należy użyć 4 cztery funkcje 1s, oraz 6 funkcji 2p/razem 10 funkcji/. Wyniki uzyskane dla atomów w tej bazie są lepsze od wyników uzyskanych z zastosowaniem bazy double-zeta. Np. dla atomu fluoru $E = -99.409059$ j.at., a $E_{HF} / \text{limit} / = -99.409300$ j.at. Grabenstetter i Whitehead¹³ w obliczeniach dla cząsteczki HCl zastosowali jednocentrowe rozwinięcie /na atomie Cl/ stosując 29 funkcji Slatera. Wyniki uzyskane przez tych autorów nie są jednak zachęcające, natomiast taka baza miała służyć do badania efektów polaryzacyjnych, ponieważ jest ona "elastyczna" w pobliżu jądra Cl.

Zastosowanie funkcji STO w obliczeniach kwantowych dla cząsteczek może być dwojakie. Po pierwsze można stosować funkcje STO z ustalonymi dla atomów wykładnikami, wówczas parametrem wariacyjnymi są jedynie udziały tych funkcji w orbitalu molekularnym /parametry liniowe/. Po drugie wykładniki funkcji STO mogą również być parametrami wariacyjnymi /nieliniowymi/ co powoduje, że obliczenia prowadzą naogół do lepszych wyników, jednak czas obliczeń wzrasta wielokrotnie. Raffenetti¹⁴ podał sposób maksymalnego uproszczenia obliczeń bez rezygnacji z optymalizacji parametrów nieliniowych wprowadzając "zrównoważoną" bazę funkcji /even-tempered/ będących podprzestrzenią funkcji STO

$$x(klm) = N_1(\zeta_{1k}) r^l S_1^m(\theta, \varphi) \exp(-\zeta_{1k} r) \quad / 5 /$$

gdzie S_1^m - oznacza rzeczywistą funkcję kulistą

zaś $\zeta_{1k} = (\alpha_1)(\beta_1)^k$, $\alpha_1 > 0$, $\beta_1 > 1$, $k = 1, 2, \dots, M$. / 6 /

Dla ustalonego M , parametry α i β są parametrami optymalizowanymi, pozwalającymi jak najlepiej odtworzyć orbitale Hartree-Focka. Dla wszystkich orbitali typu s, p, d i f parametry α i β są takie same, co oznacza, że orbitale 1s, 2s, 3s aproksymowane są takim samym układem k funkcji, przy czym tylko dwa parametry nieliniowe podlegają optymalizacji. Zastosowanie takiej bazy pozwala na wykonanie obliczeń dla ciężkich pierwiastków. Jeśli dla danego orbitalu stosuje się dwa lub trzy komplety tak skonstruowanych funkcji, wówczas baza funkcyjna zwana jest bazą ETDZ lub ETTZ /even-tempered double-zeta lub triple-zeta/. Dodając po jednej funkcji dla orbitalu walencyjnego Raffanetti wykonał obliczenia dla atomów od Be do Rn /baza ETADZ/ oraz od Li do Xe /baza ETATZ/. Warto zauważyć, że np. dla atomu Xe obliczenia w bazie ETATZ wymagają zastosowania 135 funkcji STO, z 18 nieliniowymi parametrami optymalizacyjnymi.

Mimo ciągłego ulepszania baz funkcyjnych STO, obliczenia ab initio, w których stosowano ten typ funkcji dotyczą głównie atomów.

2.4. Funkcje gaussowskie

Niewątpliwie najbardziej rozpowszechnionym w obliczeniach kwantowo-chemicznych typem funkcji bazowych są wprowadzone przez

Boys'a¹⁵ i McWeeny'ego¹⁶ funkcje gaussowskie GTO /Gaussian Type Orbitals/. Jakkolwiek funkcje te nie zapewniają tak dobrej zbieżności jak funkcje STO, to jednak łatwość obliczania całek dwuelektronowych umożliwiła ich powszechne stosowanie w chemii kwantowej.

2.4.1. Kartezjańskie funkcje gaussowskie

Funkcje te, zaproponowane przez Boys'a, mają następującą postać

$$x(A, \alpha) = N (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n \exp(-\alpha r_A^2), \quad / 7 /$$

gdzie

r_A - odległość od A, l, m, n - nieujemne liczby całkowite.

Dla funkcji STO Shavitt, Karplus i Kern^{17,18} podali dokładne zależności pozwalające obliczać wielocentrowe całki dwuelektronowe. Na podstawie transformacji Laplace'a

$$\exp(-\zeta r) = \frac{\zeta}{2\pi^{1/2}} \int_0^\infty s^{-3/2} \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4s} - sr^2\right) ds \quad / 8 /$$

całki w bazie funkcji STO można wyrazić przy pomocy funkcji GTO. Idea Boysa przedstawienia funkcji STO jako kombinacji funkcji GTO oraz prace Karplusa i współpracowników były kontynuowane przez Huzinagę i współpracowników¹⁹ oraz Popla i współpracowników²⁰. Korzystając z prac Karplusa, Huzinaga przedstawił dokładne wzory do obliczeń wielocentrowych dwuelektronowych całek w bazie kartezjańskich GTO. Sposób rozwijania funkcji STO zaproponował Pople ze współpracownikami²⁰, którzy funkcję STO przedstawili jako

$$STO = \sum_{i=1}^N c_i GTO_i,$$

/ 9 /

gdzie $N = 2, 3, 4, 5, 6$.

Przyjmując, że dla funkcji STO wykładnik $\zeta = 1$ dla każdej wartości N , otrzymuje się zestaw współczynników rozwinięcia c_i oraz wykładników funkcji GTO α_i . Warto podkreślić, że w zaproponowanym przez Pople'a rozwinięciu obliczenia wykonuje się tak jak w bazie funkcji STO z możliwością optymalizacji wykładnika. Wyniki uzyskane dla cząsteczek z $N = 3$ są niezłej jakości, natomiast począwszy od $N=4$ niewiele różnią się one od obliczeń uzyskanych w bazie funkcji STO. Istotną poprawę wyników uzyskuje się wprowadzając "rozszczerzenie" funkcji dla orbitali walencyjnych. Rozwinięcia funkcji STO Pople'a mają już ugruntowane w literaturze nazwy: STO-nG, 4-31G lub 6-31G. Wyniki uzyskiwane we wspomnianych bazach są zadowalające, zwłaszcza dla baz 4-31G i 6-31G nie ustępują one wynikom uzyskanym w bazie double-zeta. Pierwotnie rozwinięcia podane przez Pople'a dotyczyły tylko funkcji 1s, 2s i 2p, obecnie stosowane są jednak również dla funkcji typu d^{21} . Łatwość stosowania, szybkość obliczeń w bazach Pople'a spowodowały, że jest to w tej chwili najpopularniejsza baza stosowana w obliczeniach struktury elektronowej układów molekularnych²⁷.

Oprócz prac nad metodą obliczania całek w bazie GTO, Huzinaga²² zaproponował bazę funkcyjną GTO, w której wykładniki N elementowego zbioru funkcji GTO były dobierane tak, by jak najlepiej odtworzyć poszczególne orbitale danego atomu. I tak zaproponowano dwie bazy funkcyjne (9s5p) oraz (10s6p) co oznacza, że orbitale atomowe typu s aproksymowane są dziewięcioma lub dziesięcioma funkcjami GTO

typu s , analogicznie aproksymowane są orbitale typu p , z tym, że każdy rodzaj orbitali p zastąpiony został pięcioma lub sześcioma funkcjami GTO typu p . Łatwo zauważyć, że stosowanie wymienionej bazy związane jest z przechowywaniem ogromnej ilości całek dwuelektronowych, nawet dla stosunkowo niewielkich układów. Np. dla C_2H_6 w bazie $(10s6p/5s)$ należy przechowywać i przesyłać $\sim 86^4/8$ całek dwuelektronowych, wymiar zagadnienia SCF również jest 86, gdy tymczasem w minimalnej bazie STO należy przechować zaledwie $\sim 16^4/8$, a wymiar zagadnienia SCF wynosi 16. Z tego powodu zarówno Huzinaga²³ jak i Clementi²⁴ a nieco później Dunning²⁵ zaproponowali "zwężone" bazy funkcji GTO /contracted basis set/. Zwężenie to polega na tym, że do aproksymacji orbitali atomowych stosowane są nie proste funkcje GTO lecz ich kombinacje liniowe. Huzinaga podał współczynniki tych kombinacji liniowych oraz wykładniki prostych funkcji GTO dla atomów od Li do Ar. Clementi i Dunning nie tylko sami wykonali odpowiednie obliczenia w celu wyznaczenia baz zwężonych, ale również podali sposób konstruowania takich baz. Zastosowanie zwężenia Clementiego w przypadku bazy $(10s6p/5s)$ dla C_2H_6 do bazy $[4s2p/2s]$ zmniejsza wymiar zagadnienia SCF do 32, oraz zmniejsza liczbę koniecznych do przechowania całek przeszło pięćdziesięciokrotnie. Prócz schematu zwężania bazy dla pierwiastków I i II szeregu układu okresowego Dunning wprowadził do bazy atomowej tzw. funkcje polaryzacyjne dodając do zwężonej bazy atomowej po 1 lub 2 funkcje takiego typu, który nie wynika z ilości całkowicie lub częściowo zapełnionych orbitali atomowych. I tak w obliczeniach dla wody w zwężonej bazie $[4s3p/2s]$ do bazy atomowej tlenu dodaje się funkcje typu d , a do bazy atomowej wodoru funkcje typu p uzyskując w rezultacie bazę $[4s3p2d/2s1p]$ (tab.2.1).

Tabela 2.1.

Porównanie energii E_{SCF} oraz momentu dipolowego μ obliczonych w bazie bez oraz z funkcjami polaryzacyjnymi

Baza	E_{SCF} [j.at.]	μ [D]
[5s4p/3s]	-76.0207	2.7139
[4s3p2d/2s1p]	-76.0506	2.0297
Eksperyment	-	1.85 ²⁶

2.4.2. Sferyczne funkcje gaussowskie

Część radialna funkcji sferycznych GTO jest postaci

$$R_n(\alpha, r) = N_n(\alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r)^2. \quad / 10 /$$

Zastosowanie tych funkcji nie jest tak powszechne jak GTO kartezjańskich przy czym stosowane są one do konstruowania specjalnych baz funkcyjnych.

Frost²⁸ zaproponował użycie "pływających" funkcji gaussowskich tzw. FSGO /Floating Spherical Gaussian Orbitals/

$$\Phi_i = \left(\frac{2}{\pi \rho_i^2} \right)^{3/4} \exp \left[-(\bar{r} - \bar{R}_i)^2 / \rho_i^2 \right], \quad / 11 /$$

gdzie $\bar{R}_i$ - jest wektorem położenia centrum i-tego orbitalu,

ρ_i - promień orbitalu przy czym $\bar{R}_i$ i ρ_i są optymalizowanymi parametrami

Funkcje te nie są więc centrowane dokładnie na jądrze atomowym, lecz położenie ich względem jądra jest parametrem optymalizowanym. W obliczeniach w bazie FSGO dla LiH , H_2 , He_2^{++} , HeH^+ , H_3^+ , H_4^{++} , HeH^- , BeH^+ uzyskano jednak niezadowalające wyniki. Christoffersen²⁹ stosował funkcje FSGO w połączeniu z GTO w obliczeniach dla dużych cząsteczek. Obliczenia dla C_2H_6 oraz C_3O_2 wykazały, że użycie tak wybranej bazy funkcyjnej pozwala na prawidłowe przewidywanie geometrii cząsteczek. Wyznaczone energie dla tych układów odbiegają jednak od wyników uzyskiwanych dla innych baz. Stosując funkcje SGTO typu 1s analogiczne do tych, jakie stosował Frost, skonstruowano³⁰ bazę funkcji atomowych umieszczając część funkcji na jądrach atomowych, pozostałe zaś traktowane były jak FSGO. Przeprowadzone obliczenia dla wielu cząsteczek wskazują na dobrą jakość tak dobranej bazy pozwalając uzyskać od 99,7 do 99,95% energii E_{HF} limit. Mimo, że w bazie tej występują tylko funkcje GTO typu 1s, obliczenia związane są z poważnymi trudnościami. Należy bowiem optymalizować zarówno wykładniki wszystkich funkcji jak i położenia funkcji umieszczonych poza jądrami atomów. I tak dla NH_3 w bazie z dziewięcioma funkcjami na atomie azotu, pięcioma funkcjami na każdym atomie wodoru oraz dwudziestoma funkcjami umieszczonymi poza atomem azotu /44 funkcje/ uzyskano energię E_{SCF} o 0,03563 j.at. wyższą niż Rauk³¹ w bazie 56 CGTO /contracted GTO/ uzyskanych z 91 prostych funkcji GTO. Należało jednak, oprócz rozwiązania zagadnienia SCF /wymiar = 44/, optymalizować 64 parametry/ 44 wykładniki i 20 położenia funkcji umieszczonych poza atomem azotu/.

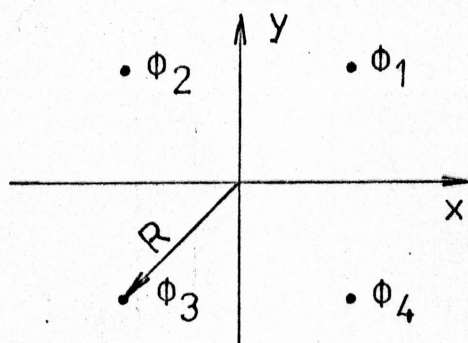
Interesującą konstrukcję bazy atomowej zaproponował Whitten³² który funkcje typu p i d aproksymował odpowiednimi kombinacjami

liniowymi funkcji SGTO umieszczonymi poza jądrem atomowym.

Np. funkcja $3d_{xy}$ przyjmie wówczas następującą postać

$$\Phi_{3d_{xy}} = N^{-1} (\Phi_1 - \Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_4), \quad /12 /$$

gdzie Φ_i - oznacza kombinację SGTO umieszczonych poza jądrem atomowym (rys.2.1).



Rys.2.1 . Rozmieszczenie funkcji Φ_i na płaszczyźnie XY. Funkcje umieszczone są w jednakowej odległości od jądra $/R/$

Odległości funkcji od jądra oraz współczynniki kombinacji liniowych ustalone zostały dla atomów na drodze optymalizacji i mogą być stosowane w obliczeniach dla układów molekularnych. Obliczenia wykonane przez Whittena dla pierwiastków do Ne włącznie oraz dla H_2 i etylenu prowadzą do poprawnych wyników. Jakkolwiek ilość funkcji prostych użytych do konstrukcji tej bazy jest znaczna, fakt, że wymiar zagadnienia SCF nie rośnie tak gwałtownie wraz z ilością prostych funkcji SGTO, a tym samym liczba dwuelektronowych całek nie jest tak ogromna, oraz to, że całki dla funkcji SGTO są bardzo łatwe do obliczenia i wymagają stosunkowo mało czasu pracy komputera, zachęcają do stosowania tej bazy w obliczeniach dla cząsteczek³³. Funkcje te w literaturze noszą nazwę funkcji LGF /Lobe

Gaussian Functions/. Pewną modyfikację LGF dla orbitali typu p podał Poshusta³⁴, który zaproponował by proste SGT0 umieszczane były w narożach tetraedru rozpiętego wokół jądra, a nie w narożach oktaedru. W ten sposób można zmniejszyć ilość prostych SGT0 koniecznych do odtworzenia orbitalu typu p. Niestety nie znane są obliczenia wykorzystujące tę modyfikację. Porównanie LGF oraz kartezjańskich GTO przeprowadził Shih³⁵ wykonując obliczenia w bazie funkcji LGF dla atomów od Na do Ar. Zgodność uzyskanych przez niego wyników z wynikami uzyskanymi przez Huzinagę²³ była rzędu 1×10^{-4} j.at.

Živkovic³⁶ zaproponował użycie funkcji zawierających w sobie różniczkowanie

$$f(n, a, r_A) = \int_{A_x}^{n_1} \int_{A_y}^{n_2} \int_{A_z}^{n_3} \exp(-ar_A^2). \quad / 13 /$$

Wykorzystując wielomiany Hermite'a otrzymuje się wówczas następującą postać funkcji

$$f(n, a, r_A) = a^{n/2} H_{n_1}(a^{1/2}x_A) H_{n_2}(a^{1/2}y_A) H_{n_3}(a^{1/2}z_A) \exp(-ar_A^2) \quad / 14 /$$

gdzie $H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2) \frac{d^n}{dx^n} \exp(-x^2).$

Podobne funkcje

$$g(u, v, w, a, \bar{r}) = N \frac{j^l}{j_x^u j_y^v j_z^w} s(a, \bar{r}) \quad / 15 /$$

przy czym $s(a, \bar{r}) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} \exp[-a(\bar{r}-\bar{R})^2]$

zaproponował również Gołębiowski³⁷. Wyprowadzone przez Zivkovića oraz Gołębiewskiego całki są znacznie łatwiejsze do obliczeń niż analogiczne całki w bazie kartezjańskich GTO. Do tej pory jednak nie znane są wyniki obliczeń z zastosowaniem wyżej wymienionych funkcji.

Haines ze współpracownikami³⁸ zastosowali sferyczne GTO umieszczając po jednej funkcji w środku sześciątów na jakie podzielili przestrzeń zawierającą i otaczający badany układ. Okazało się jednak że zwłaszcza dla cząsteczek zawierających cięższe atomy, należy stosować bardzo gęsty podział przestrzeni, a wyniki uzyskane nie są konkurencyjne z wynikami obliczeń w innych bazach.

2.4.3. Elipsoidalne funkcje gaussowskie

Rozszerzeniem kartezjańskich GTO, pozwalającym uwzględnić asymetrię orbitali w cząsteczce, są tzw. elipsoidalne GTO wprowadzone przez Browne'a i Poshustę³⁹

$$\psi(e, A, \alpha; \vec{r}) = (x - A_x)^{e_x} (y - A_y)^{e_y} (z - A_z)^{e_z} \exp[-\alpha_x (x - A_x)^2 + \alpha_y (y - A_y)^2 + \alpha_z (z - A_z)^2]$$

/16 /

Zastosowanie eliptycznych GTO w nielicznych pracach wskazuje na ich przydatność, zwłaszcza w badaniach konformacyjnych⁶.

2.4.4. Zrównoważone funkcje gaussowskie

Analogicznie do wprowadzonych przez Raffanetti'ego¹⁴ zrównoważonych funkcji STO Ruedenberg ze współpracownikami^{40,41} zaproponowali stosowanie zrównoważonych prostych GTO /ETGPAO even-tempered gaussian primitive atomic orbitals/

$$g(klm/r) = N_1 \alpha_1 \beta_1^k (2l+3)^{1/4} \exp(-\alpha_1 \beta_1^k r^2) r^l Y_{lm}(\theta, \varphi) / 17 /$$

oraz

$$\Phi(nlm/r) = \sum_k g(klm/r) c(k/nl) , \quad / 18 /$$

gdzie $\alpha_1, \beta_1, M/k = 1, \dots, M/$ są parametrami optymalizacyjnymi, tak dobranymi by funkcje te jak najlepiej aproksymowały odpowiednie orbitale 1s, 2s itd.. Również i takie funkcje nie doczekały się zastosowania na dużą skalę, jakkolwiek przeprowadzone przez Ruedenberga obliczenia dla jonów $H_3^+, Li_3^+, Na_3^+, LiH_2^+$ wskazują na ich dobrą jakość.

2.4.5. Uniwersalne funkcje gaussowskie

Korzystając z doświadczeń Raffenetiego i Ruedenberga, Silver i Wilson⁴² skonstruowali uniwersalną bazę funkcyjną z funkcji GTO o wykładnikach ustalanych w arbitralny sposób wg wzoru

$$\zeta_m = \alpha \beta^{m-1} \quad m = 1, \dots, M , \quad / 19 /$$

gdzie α, β, M - parametry ustalone dla danego typu funkcji /s,p,d/.

Stosując parametry o wartościach: dla 1s $\alpha = 0.5, \beta = 1.5, M = 9$ oraz dla 2p $\alpha = 1.0, \beta = 1.75, M = 6$, dla atomów He, Be, Ne uzyskano bardzo dobre rezultaty. Godnym podkreślenia faktem jest to, że całki dla fragmentów cząsteczki o takich samych geometriach są równe, chociaż atomy w tych fragmentach mogą być różne. Można więc przypuszczać, że w ten sposób wybrane funkcje będą szczególnie

przydatne w obliczeniach dla dużych cząsteczek.

Omawiając bazy funkcyjne typu GTO nie sposób nie wspomnieć o zasadniczej wadze funkcji gaussowskich. Obok słabego odtwarzania orbitali Hartree-Focka na dużych odległościach, nie spełniają one tzw. warunku "wierzchołka" /cusp condition/

$$d\Phi(r)/dr = -Z\Phi(r) \quad ; \quad r \rightarrow 0^{43} \quad / 20 /$$

Oznacza to, że funkcja falowa otrzymana z funkcji GTO nie nadaje się do wyznaczania własności układu zależnych od wartości funkcji na jądrze, np. do wyznaczania stałych sprzężenia spinowego w NMR. Według sugestii Bishopa⁴⁴ oraz Yurtsevera i Hinze⁴⁵ niedogodność tę można usunąć przez dodanie odpowiedniej poprawki do bazy funkcyjnej. Według Bishopa należy dodać funkcję

$$x_0 = \begin{cases} (\xi - r)^t & \text{dla } r \leq \xi \\ 0 & \text{dla } r > \xi \end{cases} ,$$

gdzie ξ i t są nieliniowymi parametrami. Natomiast Yurtsever zaproponował dodanie poprawki postaci

$$\tilde{\Phi}(r) = A x_0(r) + (1-A^2)^{1/2} \Phi(r) [1 + 2A(1-A^2)^{1/2} S]^{-1/2} , \quad / 22 /$$

gdzie $\Phi(r)$ - oznacza optymalne rozwinięcie GTO, $x_0 = N_0 r \exp(-\alpha_0 r^2)$, zaś S - jest całką nakładania między x_0 i Φ .

2.5. Funkcje mieszane i mieszane bazy funkcyjne

Prekursorem stosowania funkcji mieszanych jest Rouse⁴⁶, który

w obliczeniach dla atomu wodoru zaproponował funkcje postaci

$$\phi = \sum_{k=1}^n c_k \exp(-\alpha_k r^2 - \beta_k r) \quad / 23 /$$

Optymalizując dla ustalonego n parametry α_k , β_k , c_k otrzymał on wyniki zbliżone do dokładnej wartości. Dla $n=1$ $E = -.496278$ j.at., a dla $n=4$ $E = -.499964$ j.at. Goodfriend⁴⁷ wraz ze współpracownikami stwierdzili, że już dla $n=1$ wartość energii wynosi $-.49945$ j.at. Jednak ani Rouse ani Goodfriend nie stosowali w obliczeniach dla cząsteczek funkcji mieszanych. Leclerc⁴⁸ badając stan podstawowy H_2 oraz He_2^{++} zastosował funkcje mieszane następującej postaci

$$x = r^n \exp[-\zeta(r-d)^{n'} - \beta r] \quad / 24 /$$

oraz

$$x = \exp[-\alpha(x^2 + y^2) - \gamma(z-d)^2 - \beta r] \quad / 25 /$$

Nakładając różnego rodzaju ograniczenia na parametry ζ , n , n' , d , α , β , γ / n i n' mogą być niecałkowite/ otrzymał dwadzieścia różnych funkcji. Wyznaczone energie E_{SCF} są bliskie E_{HF} limit dla H_2 $E_{SCF} = -1.133470$ j.at., E_{HF} limit = -1.133630 j.at.^{49,50}, dla He_2^{++} $E_{SCF} = -3.610798$ j.at., E_{HF} limit = -3.611180 j.at./. Obliczenia dla większych układów z zastosowaniem funkcji mieszanych nie są znane.

Idea użycia mieszanej bazy funkcyjnej do wyznaczania funkcji falowej układów wieloatomowych pochodzi od Allena⁵¹. Zaproponował on stosowanie obok funkcji GTO funkcji STO, przy czym obliczanie wielocentrowych całek dwuelektronowych możliwe jest wg zależności

Boysa¹⁵ wynikających z transformacji Laplace'a

$$\exp(-ar) = \left(\frac{2}{\pi^{1/2}}\right) \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{ar}{2t}\right)^2 - t^2\right] dt. \quad / 26 /$$

Całki jednocentrowe mogą być natomiast obliczane na podstawie iloczynu

$$\exp(-ar) \exp(-br^2) = \text{const} \cdot \exp\left[-b\left(r + \frac{a}{2b}\right)^2\right]. \quad / 27 /$$

Dodanie fal płaskich $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ pozwala stosować taką bazę funkcyjną do badania układów o symetrii translacyjnej, np. w badaniach kryształów.

Badanie przydatności mieszanych baz funkcyjnych przeprowadził Linnett ze współpracownikami^{52,53,54,55}. Wykonali oni zaawansowane obliczenia dla atomu He, cząsteczki wodoru, liniowego H₃ oraz dla czterech równoodległych atomów wodoru z uwzględnieniem CI. Dla atomu He stosowano funkcje typu STO natomiast funkcje p zastąpione zostały funkcjami LGTO /Lobe GTO/. Energia obliczona z uwzględnieniem 11 konfiguracji wynosiła $E_{CI} = -2.89583$ j.at. w porównaniu z $E_{\text{exact}} = -2.9037244$ j.at. Obliczenia dla cząsteczki wodoru przeprowadzono w bazie double-zeta /DZ/ oraz w bazach DZ + od 1 GTO do 9 GTO. Funkcje GTO umieszczano w sposób arbitralny, natomiast optymalizowane były ich wykładniki. Energie SCF oraz SCF CI dla baz DZ, DZ + 1 GTO oraz DZ + 9 GTO odpowiednio wynosiły: -1.2805 -1.15278, -1.13209, -1.15898, -1.13215, -1.16992j.at. Liniowy układ równoodległych trzech atomów wodoru badany był w bazie funkcji STO z funkcjami polaryzacyjnymi typu p /STOP/, w bazie STOP + 5 GTO umieszczonych na osi cząsteczki, w bazie DZ oraz

DZ + 2 GTO do 14 GTO. Dla dwóch pierwszych otrzymano E_{CI} odpowiednio -1.6379 i -1.6438 j.at. Natomiast dla baz DZ, DZ + 2 GTO i DZ 14 GTO E_{SCF} i E_{CI} były następujące: -1.58874 -1.63051 , -1.59247 -1.63913 -1.59247 -1.65170 j.at. Analogicznie badany był liniowy układ równoodległych czterech atomów wodoru. Wyniki obliczeń dla baz DZ, DZ + 3 GTO; DZ + 11 GTO, były: -2.17833, -2.23723, -2.18282, -2.24302, -2.18282, -2.25810 j.at. W przypadkach H_3 oraz H_4 obliczenia wykonano bez optymalizacji parametrów. Mimo to poprawa wyników w przypadku zastosowania baz mieszanych w stosunku do wyników uzyskanych dla baz DZ jest znaczna, zarówno na poziomie SCF jak i na poziomie SCF CI.

2.6. Funkcje transformowane

Interesującymi i aktualnie badanymi funkcjami są funkcje transformowane STP /Slater-Transform-Preuss/. I tak według sugestii Shilladyego⁵⁶ część radialna funkcji atomowej ma postać

$$R(n, \alpha, r) = \int_0^{\infty} \exp[-(r + \alpha) x] x^n dx = n! / (r + \alpha)^{n+1}, \quad /28/$$

gdzie α i n są parametrami optymalizowanymi.

Warto podkreślić, że funkcja tak skonstruowana zawiera w sobie niejako nieskończoną liczbę funkcji wykładniczych typu STO.

Przeprowadzone obliczenia dla atomów wodoru i helu wykazały wyższość tych funkcji nad funkcjami STO i GTO. Otrzymane energie były bardzo bliskie granicy Hartree-Focka. Np. dla helu obliczona wartość energii z użyciem funkcji STP / $\alpha = 6.81583927$, $n = 13$ / wynosi -2.86055294, a E_{HF} limit = -2.8616799 j.at. Inne badania⁵⁷ dotyczyły atomów od He do Ne oraz dwuatomowych układów jak H_2 , LiH

oraz HF. Aby uzyskać zestaw parametrów i i n dla poszczególnych atomów aproksymowano funkcję STP, do funkcji "best double-zeta"¹⁰ w przypadku funkcji 1s, oraz do funkcji "best single-zeta"^{58,59} w przypadku 2s i 2p. W obliczeniach dla powyższych układów całki jednoelektronowe obliczane były na drodze całkowania numerycznego natomiast całki dwuelektronowe obliczane były poprzez aproksymację każdej funkcji STP sześcioma funkcjami GTO, które następnie obliczane były wg Huzinagi¹⁹. Podjęte prace⁶⁰, dotyczące obliczania całek w bazie funkcji STP, prawdopodobnie nie są kontynuowane. Pełniejszą analizę możliwości oraz niedogodności stosowania funkcji STP w obliczeniach dla układów wieloelektronowych przedstawił Yurtsever⁶¹ wprowadzając jednocześnie dla bazy funkcji STP ograniczenia nałożone przez Raffenetti'ego¹⁴ na bazę funkcyjną STO. Tak więc stworzenie "zrównoważonej" bazy funkcyjnej ET-STP, oraz aproksymacja funkcji STP funkcjami GTO powinny umożliwić uzyskiwanie poprawnych wyników, nawet dla dużych układów molekularnych. Wykonane obliczenia testowe dla He, Be i Li wskazują na lepszą jakość bazy ET-STP niż odpowiedniej bazy STO.

2.7. Funkcje centrowane na wiązaniach, poza jądrami oraz poza wiązaniami

Idea umieszczania funkcji poza jądrem atomowym nie jest nowa, bowiem omawiane wcześniej typy funkcji jak FSGO, LGTO, bazy Archibalda itp. oparte są na tym pomysle. Jednak stosowanie takich funkcji /funkcji dodatkowych FD/ polega na wzbogaceniu wybranej bazy funkcyjnej dodatkowymi funkcjami centrowanymi w miejscach ustalonych intuicyjnie, jak np. na wiązaniu /BF bond functions/ czy też na wolnej parze elektronowej. Zgodnie z zasadą wariacyjną

energia układu wyznaczonego w nowej poszerzonej bazie nie może być wyższa niż w bazie węższej bez takich funkcji. Czy uzyskana funkcja falowa, oparta na bazie poszerzonej będzie bardziej poprawna zależy od jakości bazy pierwotnej tzn. od tego jak opisywane są poszczególne obszary badanego układu oraz od tego jak dalece niezawodna jest intuicja stosującego funkcje BF i FD.

Na dużą skalę bazy z funkcjami BF i FD stosował Linnett i jego współpracownicy⁵²⁻⁵⁵, zaś Russegger⁶² i współpracownicy wykonali obliczenia dla H_2 , LiH oraz Li_2 . Stosując funkcje GTO Huzinagi (4s) zwężone do [3s] dla cząsteczki H_2 umieścili oni dodatkowo jedną funkcję s na środku wiązania. W przypadku LiH oraz Li_2 umieszczali dwie funkcje s na środku wiązania jak również funkcję p_z lub d_{z^2} uzyskując za każdym razem polepszenie wyników. Pierwszym, który wprowadził nazwę "bond functions"

był Vladimiroff⁶³. Badał on wpływ funkcji BF oraz funkcji polaryzacyjnych. Wykonując obliczenia dla N_2 i O_2 w bazie Huzinagi (9s5p) ze zwężeniem wg Dunninga [4s3p] stwierdził on, że jakkolwiek dodanie BF na środku wiązania /1s lub 1s + 2x2p/ poprawia wyniki, to jednak dodanie funkcji polaryzacyjnych 3d prowadzi do jeszcze lepszych rezultatów, jednakże czas obliczania całek w pierwszym przypadku był 2,3 raza mniejszy niż w drugim. Vladimiroff wyraża przekonanie, że dla danego typu wiązania możliwe jest ustalenie BF i ich stosowanie w tzw. bieżących obliczeniach, natomiast w obliczeniach bardziej zaawansowanych funkcje polaryzacyjne są niezastąpione. Przeprowadzone obliczenia z optymalizowanymi BF dla cząsteczki CO nie wykazały nic nowego jeśli chodzi o stosowalność BF.

Obliczenia z zastosowaniem BF przeprowadzili również Jarvie i Rauk⁶⁴ oraz Urban ze współpracownikami⁶⁵ dla przypadku H_2O , NH_3 oraz $H_3O_2^-$. Warto podkreślić, że Urban i współpracownicy badając

krzywą energii potencjalnej wiązania OHO dla układu H_3O_2^- optymalizowali położenie i wykładniki BF nie ze względu na energię, a ze względu na moment dipolowy.

Próbie pełniejszej analizy wpływu BF podjęli Burton, Carlsen i Magnusson⁶⁶, niestety badana klasa związków była niewielka $/\text{SO}_2, \text{SF}_2, \text{SO}_2\text{F}_2, \text{N}_2\text{H}_2/$ tak, że wnioski jakie wynikają z ich prac nie muszą być zawsze słuszne. Próbuja oni odpowiedzieć na następujące pytania: Jaki jest wpływ położenia BF na otrzymywane wyniki? Jaki jest wpływ wychylenia BF poza wiązanie? Jaki jest wpływ funkcji umieszczonych na wolnych parach elektronowych? Jaki jest wpływ centrowania większej liczby BF? Jaki jest wpływ optymalizacji wykładnika BF?

Optymalne położenie BF zależy od wyjściowej bazy, przy czym optymalne średnie położenie jest na środku wiązania. Również wychylenie funkcji BF poza wiązanie w pozycji optymalnej jest tak małe, że można uznać, iż BF winny być umieszczane na wiązaniu. Funkcje umieszczane na wolnej parze elektronowej mają dużo mniejszy wpływ niż BF, jednocześnie najoptymalniejszym wydaje się umieszczenie funkcji na atomie zawierającym wolną parę elektronową. Autorzy mogą się w tym punkcie mylić, bowiem wg moich sugestii Lipiński⁶⁷ w obliczeniach półempirycznych umieszczał FD w odległości 0.2-0.3 Å od jądra uzyskując znaczne polepszenie wyników, gdy tymczasem umieszczenie FD w większej odległości od jądra prowadziło do złych wyników. Burton zaś umieszcza FD w najmniejszej odległości od jądra siarki równej 0.25 długości wiązania S-O. Umieszczanie na wiązaniu większej liczby BF jak również dodatkowych BF typu p w niewielkim tylko stopniu poprawia wyniki. Optymalizacja wykładników BF, podobnie jak optymalizacja położenia BF na wiązaniu, nieznacznie tylko poprawia wyniki, a w przypadku SO_2F_2

optymalizacja parametrów BF jest nawet zbyteczna tak, iż można stosować parametry uzyskane dla SO_2 i SF_2 . Należy również zaznaczyć, że wbrew twierdzeniu autorów, obliczone przez nich momenty dipolowe z uwzględnieniem BF nie są bliskie wartościom eksperymentalnym oraz zmiana momentu dipolowego nie zawsze jest zgodna z obniżaniem się energii. Interesujące natomiast rezultaty uzyskał Burton⁵ stosując FD w celu zlikwidowania efektu superpozycji bazy. Umieszczał on FD niedaleko atomu w kierunku oddziałującego obiektu.

2.8. Ocena jakości bazy

W dotychczasowych rozważaniach na temat jakości stosowanych baz funkcyjnych nie udało się znaleźć jednego czy też zespołu kryteriów, które w jednolity sposób oceniałyby jakość bazy. Najpowszechniejszym kryterium wynikającym z metody wariacyjnej jest wartość energii elektronowej jaką uzyskuje się stosując daną bazę funkcyjną. Również często sprawdza się czy użycie danej bazy pozwala na spełnienie teorematu wirialnego - $\frac{V}{T} = 2$.

Ostatnio Mezey, Kari i Csizmadia⁶⁸ zaproponowali wprowadzenie jednolitej miary jakości bazy pozwalającej stwierdzić czy baza dla każdego atomu jest jednakowo wyważona. Jeżeli $\{\alpha_i\}$ jest zbiorem wykładników funkcji, długość wektora $|G|$ o składowych

$$G_i = \frac{\partial E}{\partial \ln \alpha_i} \quad / 29 /$$

może być traktowana jako miara jakości bazy. Im wartość $|G|$ jest mniejsza, tym lepsza jest jakość bazy, ponadto jakość baz na każdym atomie winna być taka sama. Dla porównywania baz różnych rozmiarów wprowadzono także długość zredukowaną

$$|g| = n^{-1/2} |G|,$$

/ 30 /

gdzie n - jest rozmiarem bazy.

Obliczone energie w bazach przez nich zaproponowanych, dla atomów od H do F pozostają w bardzo dobrej zgodności z wyznaczonymi wg Hartree-Focka. Sprawdzenie w oparciu o to kryterium bazy Huzinagi (9s5p) wykazało, że baza dla fluoru jest znacznie gorszej jakości niż dla wodoru stąd obliczenia w tej bazie dla cząsteczek zawierających H i F nie powinny być zadowalające. Można je porawić poprawiając jakość bazy dla atomu fluoru.

Niezależnie od tych kryteriów, najbardziej obiektywnym kryterium jakości bazy jest jakość funkcji falowej badanego układu otrzymana w oparciu o tę bazę. Problemem natomiast jest ocena jakości funkcji falowej badanego układu. Powszechnie uważa się, że prawidłowe odtwarzanie wielkości fizycznych wskazuje na dobrą jakość funkcji falowej. Do wielkości tych należy moment dipolowy oraz momenty wyższych rzędów. Niewielu jednak autorów zwraca na to uwagę w swoich badaniach zadawalając się uzyskaniem możliwie najniższej energii.

Warto w tym miejscu wspomnieć o zbieżności ciągu funkcji y_n do minimum $\frac{4}{2}$. Z faktu zbieżności wartości funkcjonału na krzywych y_n do minimum

$$\lim_{n \rightarrow \infty} v[y_n(x)] = \min v[y(x)]$$

/ 31 /

nie wynika, że $\lim_{n \rightarrow \infty} y_n(x) = y(x)$. Ciąg minimalizujący $y_1, \dots, y_n, \dots$ może być zbieżny do funkcji nie należącej nawet do klasy funkcji dopuszczalnych dla danego zagadnienia wariacyjnego mimo, że same funkcje ciągu są dopuszczalne. W świetle powyższego widać, iż kryterium najniższej energii, jakkolwiek bardzo istotne, nie może

być jedynym przy ocenie jakości funkcji falowej, a tym samym jakości stosowanej bazy funkcyjnej.

Przedstawiony powyżej przegląd baz funkcyjnych nie wyczerpuje zagadnienia, jednakże wskazuje na trudności z jakimi należy się liczyć przystępując do obliczeń opartych na metodzie wariacyjnej, oraz rozważa możliwości badań nad polepszeniem jakości stosowanych baz funkcyjnych. Moim zdaniem, zagadnienie oceny jak dalece znaleziona według metody wariacyjnej funkcja falowa różni się od prawdziwej funkcji falowej nadal jest nierozwiązane, zaś wybór funkcji bazowych do czasu rozwiązania tego problemu będzie w mniejszym lub większym stopniu sprawą przypadku.

3. ZAGADNIENIE ENERGII KORELACJI

W metodach kwantowo-chemicznych, opartych na przybliżeniu jednoelektronowym zaniedbuje się wzajemną zależność ruchu elektronów wynikającą z ich kulombowskiego odpychania. Wynikającą stąd różnicę energii zwaną energią korelacji można zdefiniować za pomocą następującego ciągu równości⁷⁰:

$$E_{\text{eksp}} = E_{\text{BO}} + E_{\text{rj}}$$

$$E_{\text{BO}} = E_{\text{Sch}} + E_{\text{rel}} \quad / \quad 32 \quad /$$

$$E_{\text{Sch}} = E_{\text{HF}} + E_{\text{kor}} \quad .$$

gdzie E_{eksp} , E_{BO} , E_{rj} , E_{Sch} , E_{rel} , E_{HF} , E_{kor} oznaczają odpowiednio, energię eksperymentalną, energię w przybliżeniu Borna-Oppenheimera, poprawkę do energii wynikającą z uwzględnienia ruchu jąder, energię otrzymaną z rozwiązania nierelatywistycznego równania Schrödingera, relatywistyczną poprawkę do energii, energię otrzymaną z rozwiązania równań Hartree-Focka, energię korelacji.

Wyznaczenie energii korelacji możliwe jest obecnie różnymi metodami, jednakże szczegółowe ich omówienie znacznie przekracza ramy niniejszej pracy. Warto natomiast wymienić kilka bardziej znanych metod. I tak energię korelacji, bądź energię całkowitą układu z uwzględnieniem energii korelacji, można wyznaczyć stosując metodę superpozycji konfiguracji /CI/, wielokonfiguracyjną metodę SCF /MC SCF/, metodę niezależnych par elektronowych /IEPA/, metodę sprzężonych par elektronowych /CEPA/ lub perturbacyjne metody wielociałowe /MBPT/ będące modyfikacjami metody Möllera-

-Plesseta. Do tego celu stosowane są również funkcje skorelowane czy też funkcjonały określone na rozkładzie gęstości elektronowej, wyznaczonym z jednowyznacznikowej funkcji falowej SCF.

Najprostszym sposobem wyznaczenia energii korelacji jest stosowanie funkcjonałów⁷¹, jednakże na tej drodze możliwe jest uzyskanie poprawki dotyczącej jedynie energii. Najprostszym natomiast sposobem uzyskania poprawki korelacyjnej do energii oraz do funkcji falowej wydaje się być metoda Möllera-Plesseta^{72,73}, w której całkowity Hamiltonian traktowany jest jako zaburzony operator energii niezależnych elektronów, a następnie wyrażenie na energię oraz funkcja falowa rozwijane są według relacji dla odpowiednich zaburzeń. Przyjmując jako punkt wyjściowy nieograniczoną metodę Hartree-Focka /UHF/ oraz perturbacyjną metodę Rayleigha-Schrödingera, otrzymuje się w przypadku stanu podstawowego rozwinięcia dla funkcji falowej i energii postaci

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad / \quad 33 \quad /$$

gdzie $\psi^{(0)}$ oznacza funkcję własną operatora Hartree-Focka, $\psi^{(1)}$ oraz $\psi^{(2)}$ kolejne poprawki do funkcji falowej,

$$E^{(0)} = \sum_1^{\text{zap}} \epsilon_i \quad , \quad / \quad 34 \quad /$$

zaś $E^{(1)}$ i $E^{(2)}$ są odpowiednimi poprawkami do energii. Ponieważ

$$E_{\text{UHF}} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad / \quad 35 \quad /$$

wyrażenie na energię z n-tą poprawką można zapisać równaniem

$$E = E_{\text{UHF}} + E^{(2)} + \dots + E^{(n)} \quad / \quad 36 \quad /$$

Poprawki do energii rzędu drugiego i wyższych rzędów oraz poprawki do funkcji falowej poczęwszy od rzędu pierwszego zawierają w sobie oddziaływania pomiędzy parami elektronów V_{s0} , znikające dla s stanów jednowzbudzonych

$$\Psi^{(1)} = - \sum_{s>0} (E_s - E_0)^{-1} V_{s0} \Psi_s = - \sum_{i>j}^{zap} \sum_{a>b}^{wir} \frac{\langle ab || ij \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \Psi_{ij \rightarrow ab}$$

/ 37 /

$$E^{(2)} = - \sum_{s>0} (E_s - E_0)^{-1} |V_{0s}|^2 = - \sum_{i>j}^{zap} \sum_{a>b}^{wir} \frac{\langle ij || ab \rangle^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad / 38 ,$$

gdzie E_s oznacza energię zerowego rzędu stanu s . Ponadto $\Psi_{ij \rightarrow ab}$ oznaczają funkcje dwuwzbudzone,

$$\langle ij || ab \rangle = \iint x_i^*(1) x_j^*(2) (1/r_{12}) [x_a(1)x_b(2) - x_b(1)x_a(2)] d\tau_1 d\tau_2,$$

natomiast $x_1, x_j, \dots$ są spinorbitalami molekularnymi.

Tak więc w przybliżeniu jednoelektronowym, można wyznaczyć poprawki korelacyjne zarówno do energii jak i funkcji falowej. Godnym podkreślenia jest fakt, że stosowanie metody Möllera-Plesseta wymaga częściowej tylko transformacji całek molekularnych oraz pochłania znacznie mniej czasu pracy maszyny cyfrowej niż stosowanie ^{innych} metod. Prócz stosunkowo prostej procedury obliczeniowej, metoda ta charakteryzuje się także dobrą odtwarzalnością energii korelacji. Uwzględnienie poprawki drugiego rzędu pozwala na uzyskanie ok. 80% całkowitej energii korelacji i 97,5% energii korelacji wyznaczonej metodą CI z uwzględnieniem wszystkich konfiguracji podwójnie wzbudzonych⁷⁴.

W dotychczasowej literaturze dotyczącej energii korelacji brak jest jednak systematycznych badań opartych na metodzie Möllera-Plesseta. Largo-Cabrerizo⁷⁵ zastosował metodę Möllera-Plesseta uwzględniając poprawkę drugiego rzędu do badania reakcji $H_2 + H' \rightarrow HH' + H$ oraz w badaniach struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 uzyskując zadawalające rezultaty / 80% energii dysocjacji wyznaczonej eksperymentalnie/.

4. CEL PRACY

Jednym z podstawowych zagadnień w kwantowo-chemicznych obliczeniach ab initio jest nierozwiązany dotąd problem bazy funkcyjnej. Prace Burtona^{6,66}, Vladimiroffa⁶³, Linnetta i współpracowników⁵²⁻⁵⁵ wykazały, że dodanie do standardowych baz funkcyjnych dodatkowych funkcji prowadzi do uzyskania lepszych wartości energii badanych układów. Nie zostały jednak dotąd przeprowadzone systematyczne badania roli takich funkcji, jak również brak jest pełnych informacji dotyczących wpływu funkcji dodatkowych /FD/ czy też funkcji zlokalizowanych na wiązaniach chemicznych /FZW/ /w terminologii angielskiej BF/ w przypadku różnych wykładników i różnych położenia tych funkcji. Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie takich badań na przykładzie prostych układów molekularnych.

Zadaniem prowadzonych obliczeń była również próba znalezienia reguły wyboru wykładnika i położenia funkcji dodatkowych, pozwalających uzyskać możliwie najlepsze wyniki bez optymalizacji tych parametrów. Obliczenia te miały również na celu sprawdzenie czy stosowanie minimalnej bazy STO w rozwinięciu Pople'a²⁰,

uzupełnionej dodatkowymi funkcjami, pozwoli na uzyskanie bardziej poprawnych wyników niż otrzymywane w szerszych bazach. Wydawało się również interesujące jak zmienia się jakość funkcji falowej otrzymanej z bazy minimalnej STO, uzupełnionej funkcjami dodatkowymi, ze zmianą energii elektronowej układu. Wreszcie ustalenie wpływu funkcji dodatkowych na wartość energii korelacji było również celem niniejszej pracy. Rozwiązanie wymienionych problemów wymagało napisania programu dla dostępnych maszyn cyfrowych /ODRA 1305/.

5. WYNIKI OBLICZEŃ

W celu znalezienia odpowiedzi na przedstawione w poprzednim rozdziale problemy, obliczenia struktury elektronowej metodą ab initio wykonano dla cząsteczek: H_2 , H_3 /struktura liniowa/, HF, NH_3 , H_2O oraz dla kationu H_3^+ i dimeru $(HF)_2$.

W przypadku układów zamkniętopowłokowych stosowano metodę MO, LCAO, SCF, RHF, dla otwartopowłokowych zaś metodę MO, LCAO, SCF, UHF. Obliczenia wykonano w minimalnej bazie STO-4G, przy czym dla skrócenia czasu obliczeń w niektórych przypadkach stosowano rozwinięcie 3G dla funkcji typu p. Wykładniki funkcji STO oraz geometrie układów przyjęto wg Pople'a i współpracowników^{20,26} z wyjątkiem wykładników funkcji STO dla H_2 , H_3 i H_3^+ .

Funkcje dodatkowe umieszczane były w różnych odległościach na wiązaniach, w obszarze wolnej pary elektronowej, na dwusiecznych kątów cząsteczek oraz poza wymienionymi położeniami, bez zmiany symetrii cząsteczek. Oprócz położenia funkcji dodatkowych zmieniane były ich wykładniki, jak również zmienna była liczba

tych funkcji. Dla każdego przypadku, oprócz energii E_{SCF} , obliczano energię korelacji E_{kor} według metody Möllera-Plesseta z uwzględnieniem wyrazów drugiego rzędu. Również w każdym przypadku obliczany był moment dipolowy układu, z wyjątkiem symetrycznych układów homojądrowych, dla których moment dipolowy z definicji jest równy zeru. Jako miarę jakości funkcji falowej wprowadzono następujące wielkości

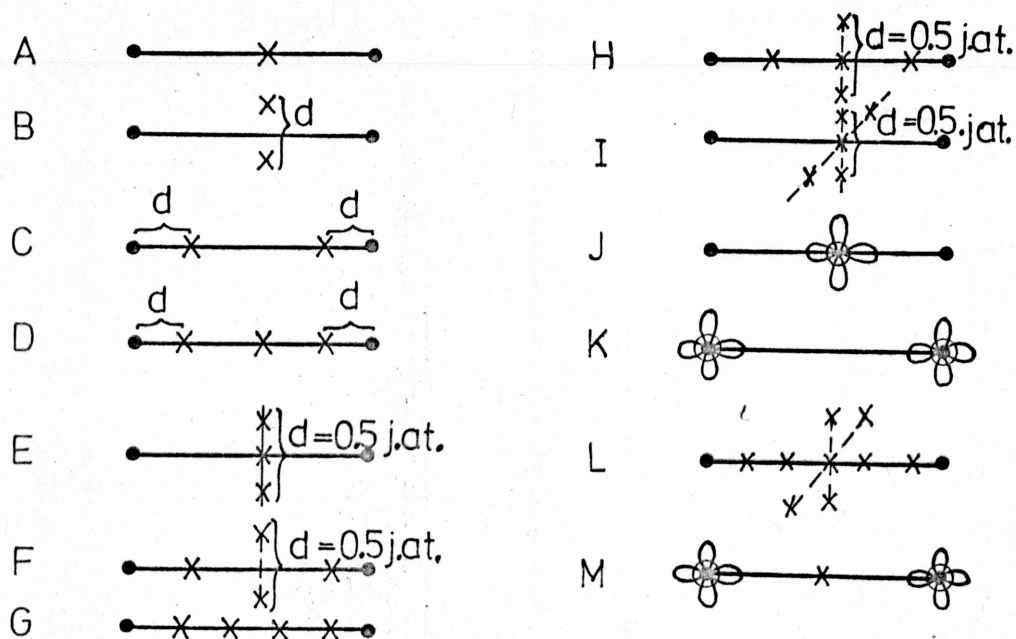
$$Q_{\mu} = \frac{|\mu - \mu_{eks}|}{\mu_{eks}} \cdot 100\% \quad / \quad 39 \quad /$$

$$Q_E = \frac{E_{HF \text{ limit}} - E_{SCF}}{E_{HF \text{ limit}}} \cdot 100\% \quad / \quad 40 \quad /$$

We wszystkich przypadkach wartości energii oraz odległości podane w dalszej części pracy wyrażone są w jednostkach atomowych j.at. zaś wartości momentu dipolowego w debajach D .

5.1. Obliczenia dla cząsteczki wodoru

Ustalając odległość między atomami wodoru $D_{H-H} = 1,4$ j.at. /rys.5.1/ przeprowadzono optymalizację wykładnika funkcji 1s typu STO, którego wartość wynosiła wówczas $\zeta_{1s} = 1,19$. Stosując podane wartości D_{H-H} i ζ_{1s} obliczenia struktury elektronowej cząsteczki H_2 przeprowadzono dodając do bazy minimalnej funkcje dodatkowe.

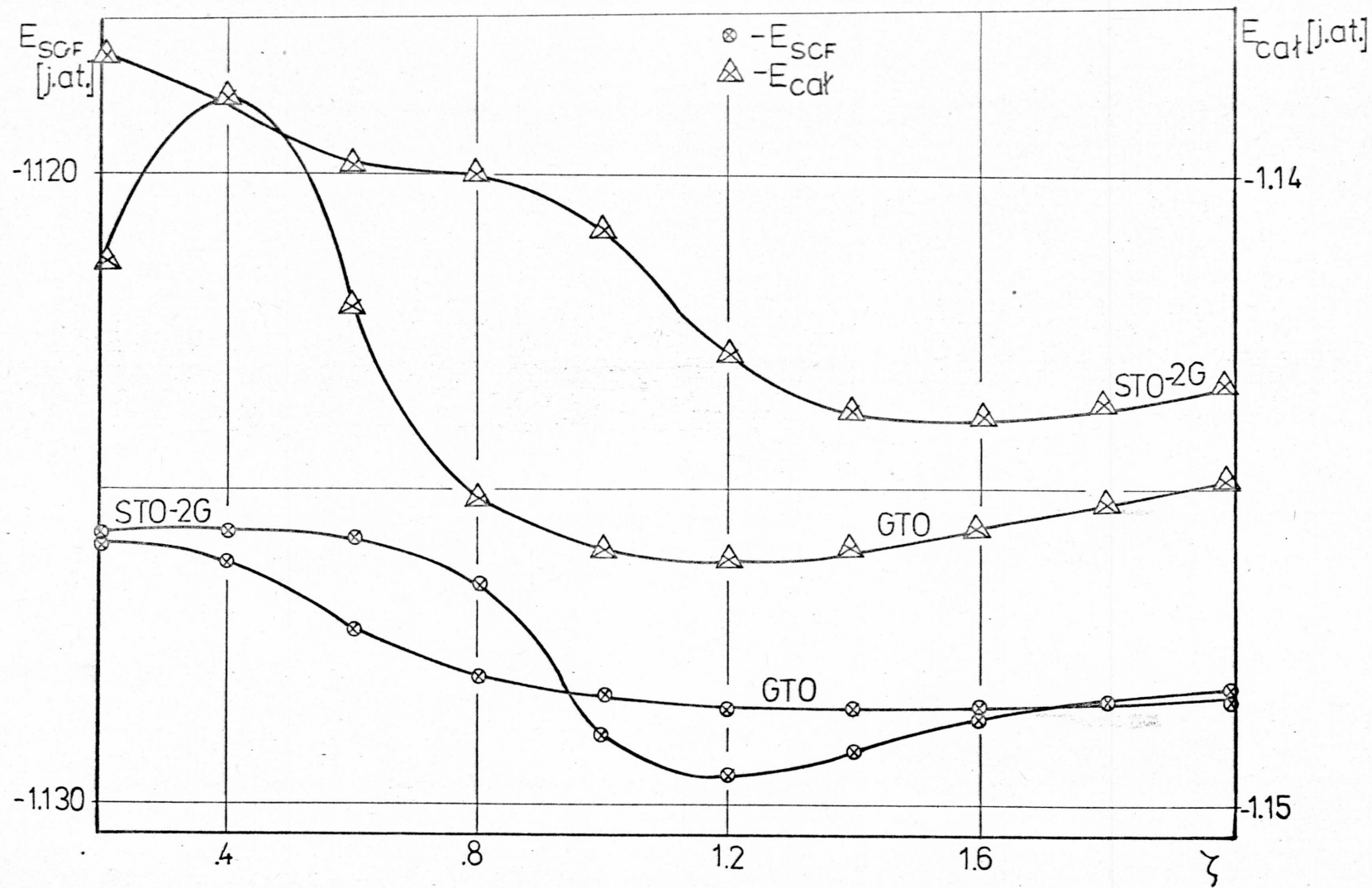


Rys.5.1. Rozmieszczenie funkcji dodatkowych w obliczeniach dla cząsteczki wodoru: B - $d = .2, .3, .4, .5$ j.at. C - $d = .0, .1, .2, .3, .4 D_{H-H}$, D - $d = .0, .1, .2, .3, .4 D_{H-H}$, ● - atom wodoru, x - funkcja dodatkowa, ⊗ - zbiór funkcji 1s, 2s, 2p

W przypadku A /rys.5.1/ funkcją dodatkową była funkcja 1s typu STO przybliżana dwoma, trzema i czterema funkcjami GTO wg Pople'a oraz funkcja 1s typu GTO /tab.5.1/.

Tab.5.1. Energia SCF E_{SCF} , energia korelacji E_{kor} wg Möllera-Plesseta oraz energia całkowita $E_{cał}$ cząsteczki wodoru obliczone w bazie minimalnej STO-4G powiększonej o jedną funkcję dodatkową. Przypadek A

Rodzaj FD	ζ FD	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
1G	- E_{SCF}	1.1256	1.1262	1.1273	1.1280	1.1283	1.1284	1.1285	1.1285	1.1284	1.1283
	- E_{kor}	0.0158	0.0126	0.0147	0.0162	0.0167	0.0167	0.0165	0.0162	0.0159	0.0155
	- $E_{cał}$	1.1414	1.1388	1.1421	1.1441	1.1450	1.1451	1.1450	1.1446	1.1442	1.1438
STO- 2G	- E_{SCF}	1.1257	1.1257	1.1258	1.1266	1.1289	1.1296	1.1291	1.1287	1.1284	1.1282
	- E_{kor}	0.0124	0.0132	0.0140	0.0135	0.0120	0.0133	0.0146	0.0151	0.0153	0.0152
	- $E_{cał}$	1.1381	1.1389	1.1397	1.1400	1.1409	1.1429	1.1437	1.1438	1.1436	1.1433
STO- 3G	- E_{SCF}	1.1257	1.1257	1.1261	1.1272	1.1290	1.1292	1.1288	1.1285	1.1283	1.1281
	- E_{kor}	0.0124	0.0130	0.0137	0.0131	0.0120	0.0132	0.0143	0.0149	0.0150	0.0150
	- $E_{cał}$	1.1381	1.1388	1.1397	1.1403	1.1410	1.1423	1.1431	1.1434	1.1433	1.1431
STO- 4G	- E_{SCF}	1.1257	1.1258	1.1261	1.1271	1.1288	1.1291	1.1288	1.1285	1.1282	1.1281
	- E_{kor}	0.0124	0.0130	0.0136	0.0131	0.0121	0.0132	0.0143	0.0148	0.0150	0.0149
	- $E_{cał}$	1.1381	1.1388	1.1397	1.1402	1.1409	1.1422	1.1431	1.1433	1.1432	1.1430



Rys.5.2. Zależność energii E_{SCF} oraz energii całkowitej E_{cal} od wartości wykładnika funkcji dodatkowej dla cząsteczki wodoru. Przypadek A

Tab.5.2. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ cząsteczki wodoru od wzajemnej odległości funkcji dodatkowych oraz od wartości wykładnika funkcji dodatkowych. Baza minimalna STO-4G powiększona o dwie funkcje dodatkowe 1s typu GTO. Przypadek B

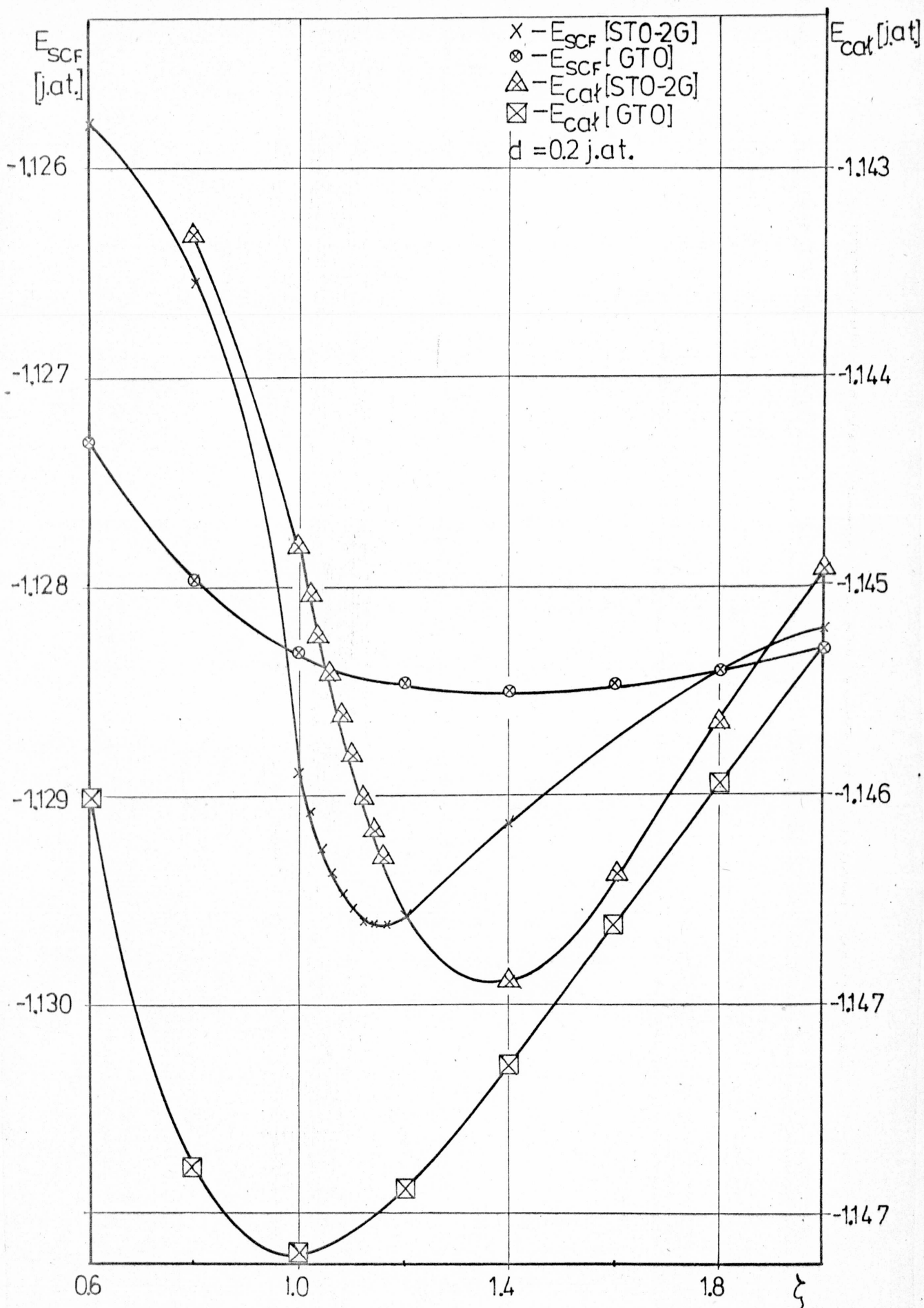
d		.2	.3	.4	.5
FD					
.6	-E _{SCF}	1.1273	1.1273	1.1273	1.1273
	-E _{kor}	0.0187	0.0187	0.0186	0.0185
	-E _{cał}	1.1460	1.1460	1.1459	1.1458
.8	-E _{SCF}	1.1280	1.1280	1.1280	1.1280
	-E _{kor}	0.0199	0.0198	0.0198	0.0197
	-E _{cał}	1.1478	1.1478	1.1478	1.1477
1.0	-E _{SCF}	1.1283	1.1283	1.1283	1.1284
	-E _{kor}	0.0199	0.0199	0.0199	0.0198
	-E _{cał}	1.1482	1.1482	1.1481	1.1481
1.2	-E _{SCF}	1.1285	1.1285	1.1285	1.1285
	-E _{kor}	0.0194	0.0194	0.0194	0.0194
	-E _{cał}	1.1479	1.1479	1.1479	1.1479
1.4	-E _{SCF}	1.1285	1.1285	1.1286	1.1286
	-E _{kor}	0.0188	0.0188	0.0188	0.0188
	-E _{cał}	1.1473	1.1473	1.1474	1.1474
1.6	-E _{SCF}	1.1285	1.1285	1.1285	1.1286
	-E _{kor}	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182
	-E _{cał}	1.1466	1.1467	1.1467	1.1468
1.8	-E _{SCF}	1.1284	1.1284	1.1285	1.1285
	-E _{kor}	0.0175	0.0176	0.0176	0.0176
	-E _{cał}	1.1459	1.1460	1.1461	1.1461
2.0	-E _{SCF}	1.1283	1.1283	1.1284	1.1284
	-E _{kor}	0.0170	0.0170	0.0171	0.0171
	-E _{cał}	1.1453	1.1454	1.1455	1.1455

Tab.5.3. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ cząsteczki wodoru od wzajemnej odległości funkcji dodatkowych oraz od wartości wykładnika funkcji dodatkowych. Baza minimalna STO-4G powiększona o dwie funkcje dodatkowe 1s typu STO-2G. Przypadek B

FD \ d		.2	.3	.4	.5
.6	-E _{SCF}	1.1258	1.1258	1.1258	1.1258
	-E _{kor}	0.0159	0.0159	0.0159	0.0159
	-E _{cał}	1.1417	1.1417	1.1416	1.1416
.8	-E _{SCF}	1.1265	1.1265	1.1265	1.1265
	-E _{kor}	0.0168	0.0168	0.0168	0.0169
	-E _{cał}	1.1434	1.1434	1.1434	1.1434
1.0	-E _{SCF}	1.1289	1.1288	1.1288	1.1287
	-E _{kor}	0.0159	0.0160	0.0160	0.0160
	-E _{cał}	1.1448	1.1448	1.1448	1.1447
1.2	-E _{SCF}	1.1296	1.1296	1.1296	1.1295
	-E _{kor}	0.0170	0.0169	0.0169	0.0168
	-E _{cał}	1.1466	1.1465	1.1464	1.1463
1.4	-E _{SCF}	1.1291	1.1292	1.1292	1.1292
	-E _{kor}	0.0177	0.0177	0.0177	0.0176
	-E _{cał}	1.1469	1.1469	1.1468	1.1468
1.6	-E _{SCF}	1.1287	1.1287	1.1288	1.1288
	-E _{kor}	0.0177	0.0177	0.0177	0.0177
	-E _{cał}	1.1464	1.1464	1.1465	1.1465
1.8	-E _{SCF}	1.1284	1.1285	1.1285	1.1285
	-E _{kor}	0.0172	0.0173	0.0173	0.0174
	-E _{cał}	1.1457	1.1457	1.1458	1.1459
2.0	-E _{SCF}	1.1282	1.1283	1.1283	1.1283
	-E _{kor}	0.0167	0.0168	0.0169	0.0170
	-E _{cał}	1.1449	1.1450	1.1452	1.1453

Tab.5.4. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ cząsteczki wodoru od wzajemnej odległości funkcji dodatkowych oraz od wartości wykładnika funkcji dodatkowych. Baza minimalna STO-4G powiększona o dwie funkcje dodatkowe 1s typu STO-3G. Przypadek B

FD	d				
		.2	.3	.4	.5
.6	- E_{SCF}	1.1261	1.1261	1.1260	1.1260
	- E_{kor}	0.0160	0.0160	0.0160	0.0160
	- $E_{cał}$	1.1421	1.1421	1.1421	1.1421
.8	- E_{SCF}	1.1271	1.1271	1.1271	1.1271
	- E_{kor}	0.0164	0.0165	0.0165	0.0165
	- $E_{cał}$	1.1436	1.1436	1.1436	1.1436
1.0	- E_{SCF}	1.1289	1.1289	1.1288	1.1287
	- E_{kor}	0.0154	0.0154	0.0155	0.0156
	- $E_{cał}$	1.1443	1.1443	1.1443	1.1443
1.2	- E_{SCF}	1.1292	1.1292	1.1292	1.1292
	- E_{kor}	0.0161	0.0161	0.0161	0.0161
	- $E_{cał}$	1.1453	1.1453	1.1453	1.1453
1.4	- E_{SCF}	1.1288	1.1289	1.1289	1.1289
	- E_{kor}	0.0167	0.0168	0.0168	0.0169
	- $E_{cał}$	1.1456	1.1457	1.1458	1.1458
1.6	- E_{SCF}	1.1286	1.1286	1.1287	1.1287
	- E_{kor}	0.0168	0.0169	0.0170	0.0171
	- $E_{cał}$	1.1453	1.1455	1.1457	1.1458
1.8	- E_{SCF}	1.1283	1.1284	1.1285	1.1285
	- E_{kor}	0.0165	0.0167	0.0168	0.0169
	- $E_{cał}$	1.1449	1.1451	1.1453	1.1455
2.0	- E_{SCF}	1.1282	1.1282	1.1283	1.1284
	- E_{kor}	0.0162	0.0163	0.0165	0.0166
	- $E_{cał}$	1.1443	1.1446	1.1448	1.1450



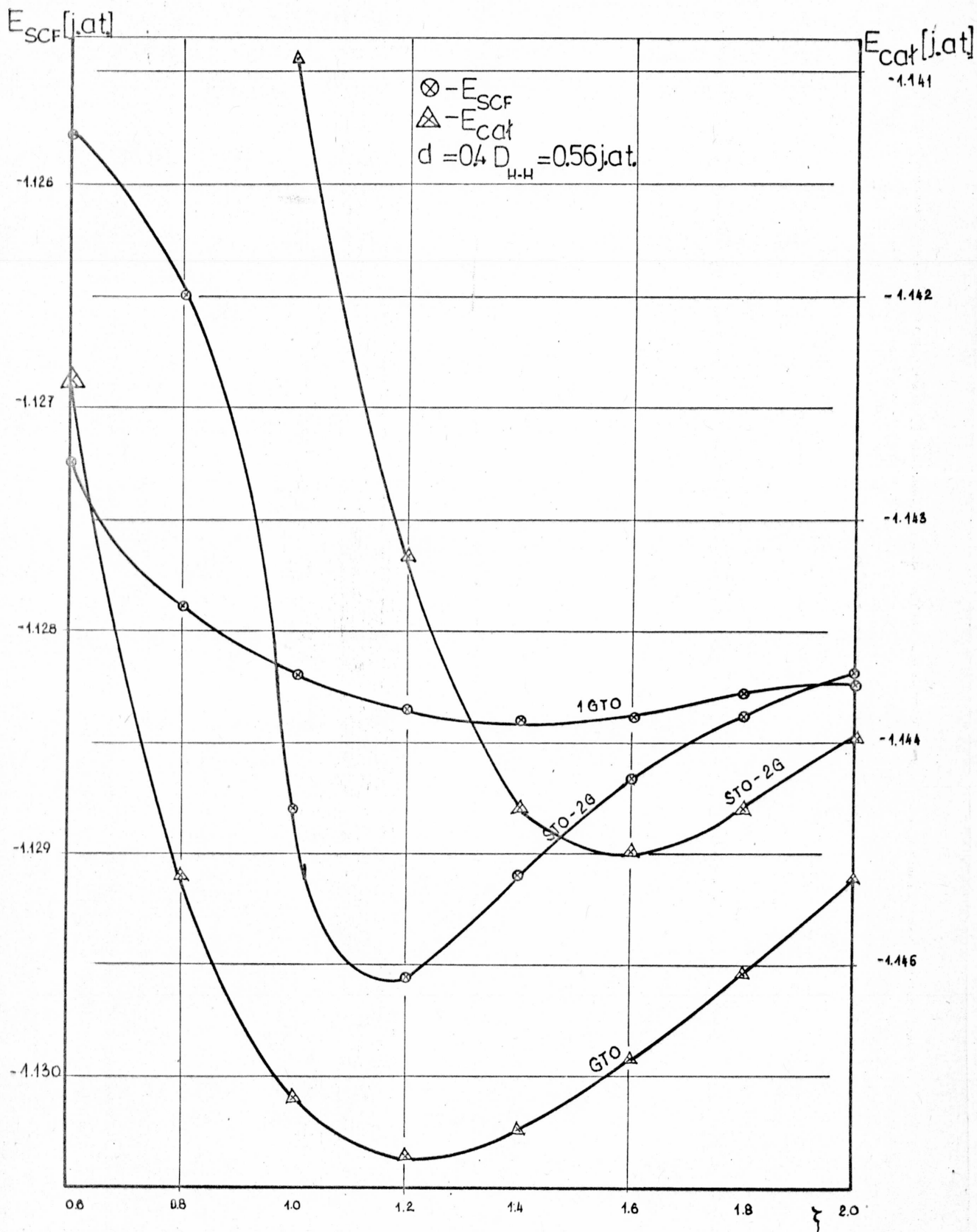
Rys.5.3. Zależność energii E_{SCF} oraz energii całkowitej E_{cal} od wykładników funkcji dodatkowych dla cząsteczki wodoru. Przypadek B

Tab.5.5. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ cząsteczki wodoru od odległości funkcji dodatkowych od atomów wodoru oraz od wartości ich wykładnika. Baza minimalna STO-4G powiększona o dwie funkcje dodatkowe 1s typu GTO. Przypadek C
/ $d = 0,1 \equiv 0,14 \text{ j.at.}$ /

d		.0	.1	.2	.3	.4
FD						
.6	- E_{SCF}	1.1256	1.1260	1.1266	1.1270	1.1272
	- E_{kor}	0.0140	0.0147	0.0150	0.0151	0.0151
	- $E_{cał}$	1.1397	1.1407	1.1415	1.1421	1.1424
.8	- E_{SCF}	1.1257	1.1263	1.1270	1.1276	1.1279
	- E_{kor}	0.0158	0.0166	0.0169	0.0168	0.0168
	- $E_{cał}$	1.1414	1.1429	1.1439	1.1444	1.1446
1.0	- E_{SCF}	1.1257	1.1264	1.1273	1.1279	1.1282
	- E_{kor}	0.0166	0.0176	0.0178	0.0176	0.0174
	- $E_{cał}$	1.1423	1.1440	1.1450	1.1455	1.1456
1.2	- E_{SCF}	1.1257	1.1264	1.1274	1.1280	1.1284
	- E_{kor}	0.0169	0.0180	0.0181	0.0178	0.0175
	- $E_{cał}$	1.1425	1.1444	1.1455	1.1458	1.1459
1.4	- E_{SCF}	1.1256	1.1264	1.1275	1.1281	1.1284
	- E_{kor}	0.0168	0.0181	0.0181	0.0177	0.0174
	- $E_{cał}$	1.1425	1.1445	1.1456	1.1458	1.1458
1.6	- E_{SCF}	1.1256	1.1264	1.1275	1.1281	1.1284
	- E_{kor}	0.0167	0.0180	0.0180	0.0175	0.0171
	- $E_{cał}$	1.1423	1.1444	1.1454	1.1456	1.1454
1.8	- E_{SCF}	1.1256	1.1264	1.1274	1.1281	1.1283
	- E_{kor}	0.0164	0.0177	0.0178	0.0172	0.0167
	- $E_{cał}$	1.1420	1.1441	1.1452	1.1453	1.1450
2.0	- E_{SCF}	1.1256	1.1263	1.1274	1.1280	1.1282
	- E_{kor}	0.0161	0.0175	0.0175	0.0169	0.0164
	- $E_{cał}$	1.1418	1.1438	1.1449	1.1449	1.1446

Tab.5.6. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ cząsteczki wodoru od odległości funkcji dodatkowych od atomów oraz od wartości ich wykładnika wodoru. Baza minimalna STO-4G powiększona o dwie funkcje dodatkowe 1s typu STO-2G. Przypadek C
/ $d = 0.1 \equiv 0.14$ j.at./

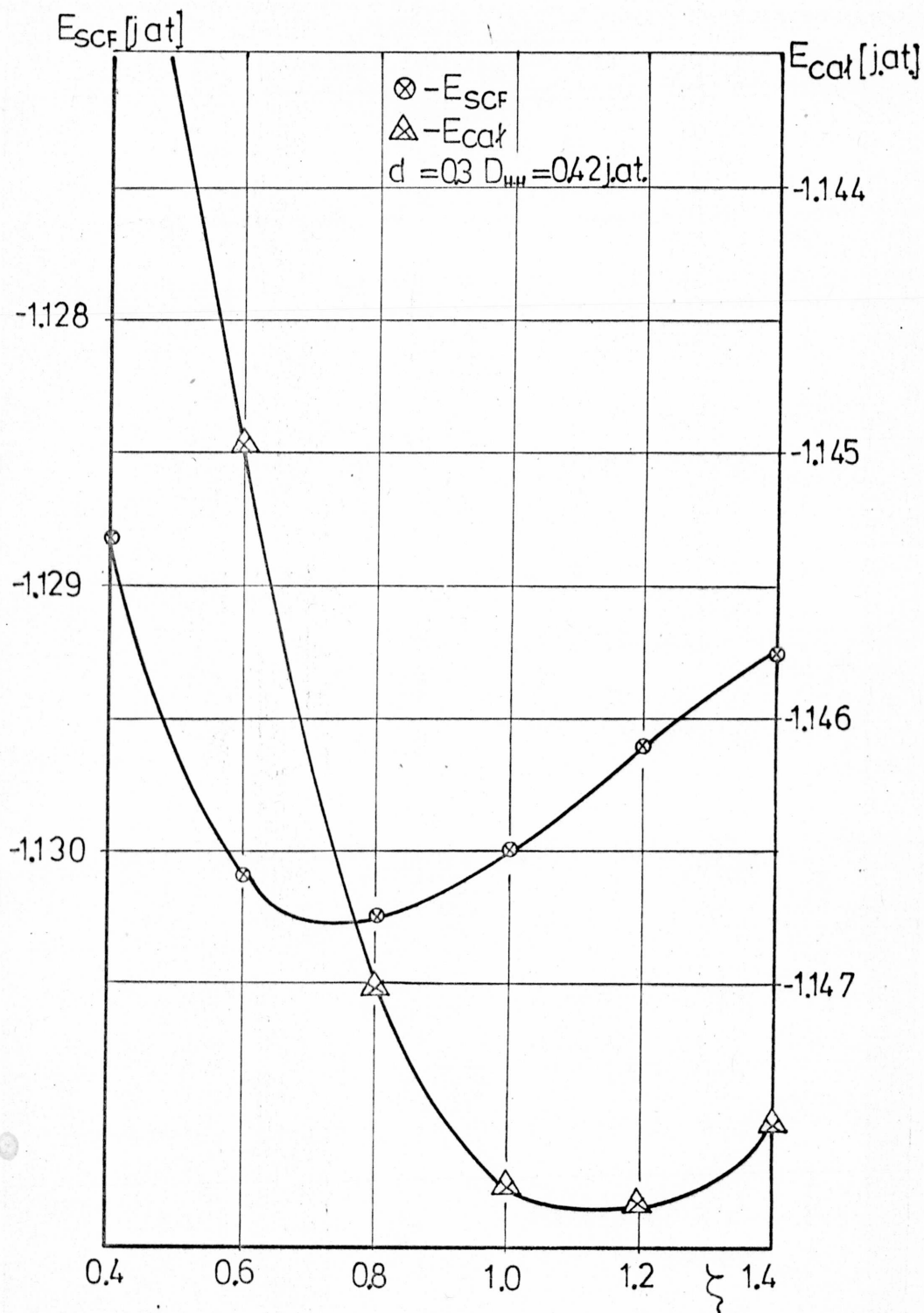
FD	d					
		.0	.1	.2	.3	.4
.6	- E_{SCF}	1.1257	1.1257	1.1257	1.1258	1.1258
	- E_{kor}	0.0148	0.0147	0.0146	0.0146	0.0146
	- $E_{cał}$	1.1404	1.1404	1.1404	1.1403	1.1403
.8	- E_{SCF}	1.1257	1.1259	1.1261	1.1263	1.1265
	- E_{kor}	0.0154	0.0149	0.0145	0.0141	0.0139
	- $E_{cał}$	1.1411	1.1408	1.1406	1.1404	1.1404
1.0	- E_{SCF}	1.1257	1.1266	1.1277	1.1284	1.1288
	- E_{kor}	0.0147	0.0132	0.0125	0.0122	0.0121
	- $E_{cał}$	1.1404	1.1398	1.1402	1.1406	1.1409
1.2	- E_{SCF}	1.1256	1.1277	1.1290	1.1294	1.1296
	- E_{kor}	0.0125	0.0129	0.0134	0.0135	0.0136
	- $E_{cał}$	1.1381	1.1406	1.1424	1.1430	1.1431
1.4	- E_{SCF}	1.1256	1.1273	1.1286	1.1290	1.1291
	- E_{kor}	0.0148	0.0163	0.0160	0.0155	0.0152
	- $E_{cał}$	1.1404	1.1436	1.1446	1.1445	1.1443
1.6	- E_{SCF}	1.1256	1.1268	1.1281	1.1286	1.1287
	- E_{kor}	0.0162	0.0178	0.0172	0.0163	0.0158
	- $E_{cał}$	1.1418	1.1446	1.1453	1.1449	1.1445
1.8	- E_{SCF}	1.1256	1.1265	1.1278	1.1283	1.1284
	- E_{kor}	0.0165	0.0180	0.0176	0.0166	0.0159
	- $E_{cał}$	1.1421	1.1446	1.1454	1.1449	1.1443
2.0	- E_{SCF}	1.1256	1.1264	1.1276	1.1281	1.1282
	- E_{kor}	0.0164	0.0179	0.0176	0.0166	0.0158
	- $E_{cał}$	1.1420	1.1442	1.1452	1.1447	1.1440



Rys.5.4. Zależność energii E_{SCF} oraz energii całkowitej E_{cal} od wykładników funkcji dodatkowych dla cząsteczki wodoru. Przypadek C

Tab.5.7. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ cząsteczki wodoru od odległości funkcji dodatkowych od atomów wodoru oraz od wartości ich wykładnika. Baza minimalna STO-4G powiększona o trzy funkcje dodatkowe 1s typu GTO. Przypadek D
/ $d = 0,1 \equiv 0,14 \text{ j.at.} /$

d		.0	.1	.2	.3	.4
FD						
.4	$-E_{SCF}$	1.1287	1.1287	1.1288	1.1288	1.1288
	$-E_{kor}$	0.0138	0.0138	0.0138	0.0136	0.0146
	$-E_{cał}$	1.1425	1.1325	1.1425	1.1424	1.1434
.6	$-E_{SCF}$	1.1300	1.1300	1.1301	1.1301	1.1301
	$-E_{kor}$	0.0148	0.0149	0.0149	0.0149	0.0148
	$-E_{cał}$	1.1448	1.1449	1.1450	1.1450	1.1449
.8	$-E_{SCF}$	1.1303	1.1303	1.1303	1.1303	1.1303
	$-E_{kor}$	0.0166	0.0167	0.0167	0.0168	0.0164
	$-E_{cał}$	1.1470	1.1470	1.1470	1.1470	1.1466
1.0	$-E_{SCF}$	1.1302	1.1301	1.1301	1.1300	1.1300
	$-E_{kor}$	0.0176	0.0177	0.0178	0.0178	0.0176
	$-E_{cał}$	1.1478	1.1478	1.1478	1.1478	1.1475
1.2	$-E_{SCF}$	1.1300	1.1298	1.1297	1.1296	1.1296
	$-E_{kor}$	0.0180	0.0181	0.0182	0.0182	0.0182
	$-E_{cał}$	1.1480	1.1480	1.1479	1.1478	1.1477
1.4	$-E_{SCF}$	1.1296	1.1295	1.1293	1.1292	1.1292
	$-E_{kor}$	0.0181	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183
	$-E_{cał}$	1.1478	1.1477	1.1476	1.1475	1.1474



Rys.5.5. Zależność energii E_{SCF} oraz energii całkowitej E_{cal} od wykładników funkcji dodatkowych dla cząsteczki wodoru. Przypadek D

Tab.5.8. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ cząsteczki wodoru od liczby funkcji dodatkowych, ich rozmieszczenia i wartości wykładników. Baza STO-4G powiększona odpowiednio o 3,4,5 lub 9 funkcji dodatkowych typu GTO 1s. W przypadkach J,K,M stosowane były również funkcje dodatkowe 2s i 2p typu GTO.

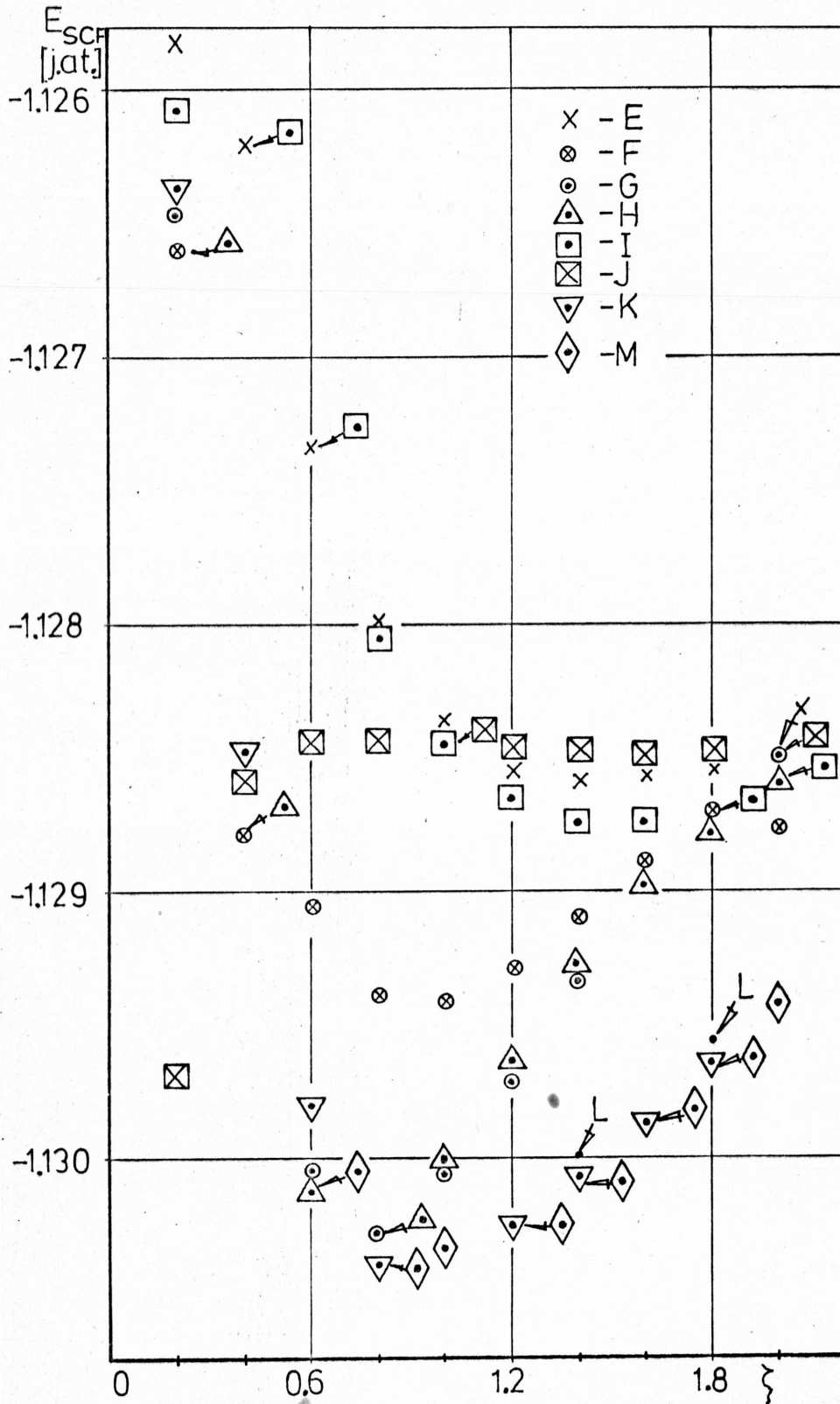
Przypadek	FD	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
E	$-E_{SCF}$	1.1258	1.1262	1.1273	1.1280	1.1284	1.1285	1.1286	1.1286	1.1285	1.1285
	$-E_{kor}$	0.0176	0.0171	0.0197	0.0206	0.0203	0.0198	0.0192	0.0185	0.0179	0.0173
	$-E_{cał}$	1.1434	1.1433	1.1470	1.1486	1.1487	1.1484	1.1478	1.1471	1.1464	1.1458
F	$-E_{SCF}$	1.1266	1.1204	1.1291	1.1294	1.1294	1.1293	1.1291	1.1289	1.1287	1.1288
	$-E_{kor}$	0.0187	0.0167	0.0190	0.0208	0.0213	0.0211	0.0206	0.0201	0.0195	0.0189
	$-E_{cał}$	1.1453	1.1371	1.1481	1.1502	1.1507	1.1504	1.1496	1.1490	1.1482	1.1477
G	$-E_{SCF}$	1.1265	1.1288	1.1301	1.1303	1.1301	1.1297	1.1293	zły rozkład ładunku		1.1285
	$-E_{kor}$	0.0185	0.0140	0.0153	0.0171	0.0181	0.0185	0.0185			0.0179
	$-E_{cał}$	1.1450	1.1428	1.1453	1.1474	1.1481	1.1482	1.1479			1.1464
H	$-E_{SCF}$	1.1266	1.1288	1.1301	1.1303	1.1300	1.1296	1.1293	1.1290	1.1288	1.1285
	$-E_{kor}$	0.0190	0.0187	0.0199	0.0211	0.0214	0.0214	0.0211	0.0206	0.0201	0.0196
	$-E_{cał}$	1.1456	1.1475	1.1500	1.1514	1.1515	1.1510	1.1504	1.1496	1.1488	1.1481
I	$-E_{SCF}$	1.1261	1.1262	1.1274	1.1281	1.1285	1.1287	1.1287	1.1288	1.1287	1.1286
	$-E_{kor}$	0.0192	0.0220	0.0248	0.0250	0.0241	0.0230	0.0219	0.0208	0.0199	0.0191
	$-E_{cał}$	1.1453	1.1483	1.1522	1.1531	1.1526	1.1517	1.1506	1.1496	1.1486	1.1478

Tab.5.8. c.d.

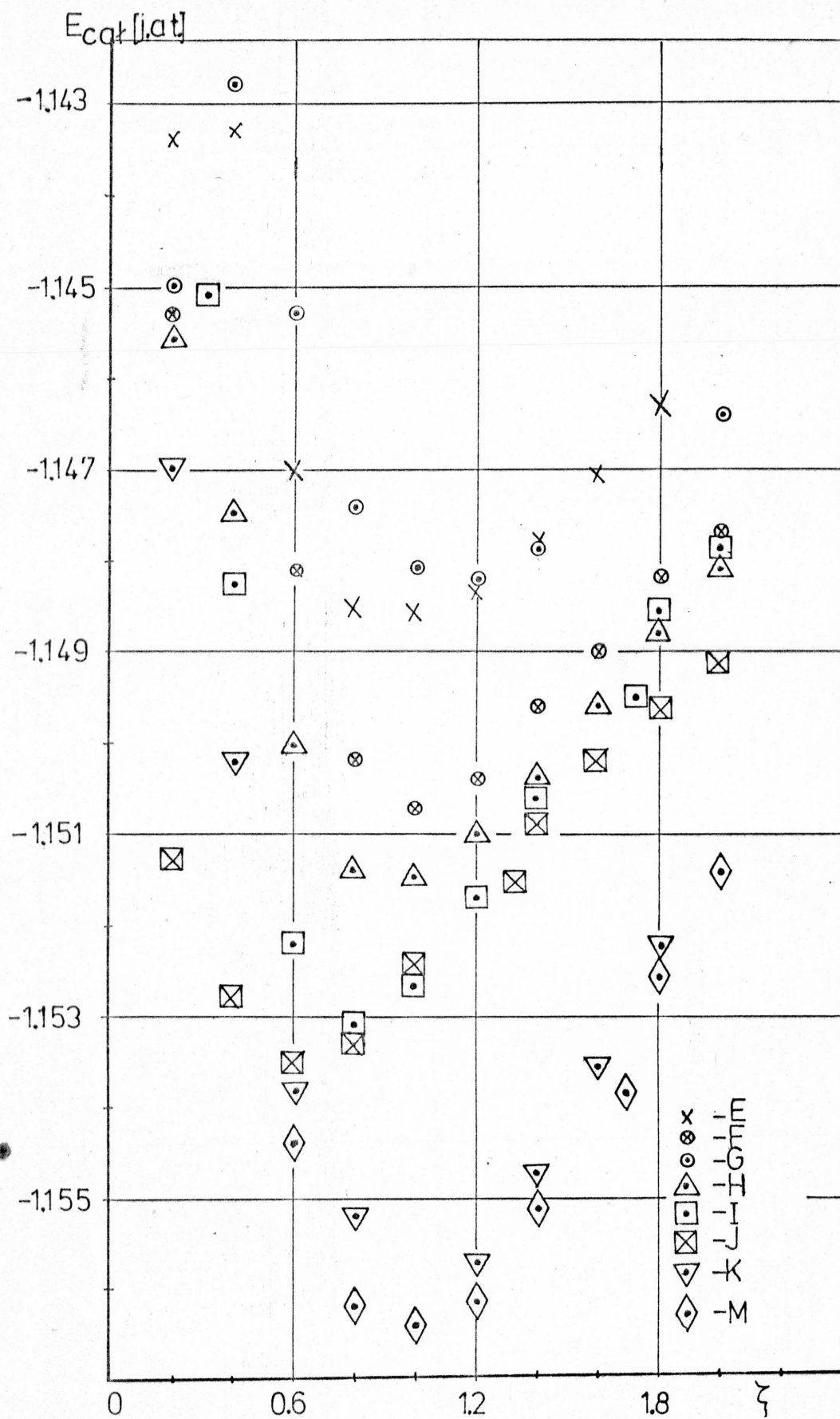
Przypadek \ FD		.2	.4	.6	.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
J	-E _{SCF}	1.1297	1.1286	1.1284	1.1284	1.1285	1.1285	1.1285	1.1285	1.1285	1.1285
	-E _{kor}	0.0216	0.0242	0.0250	0.0248	0.0241	0.0232	0.0224	0.0217	0.0211	0.0205
	-E _{cał}	1.1513	1.1528	1.1535	1.1532	1.1525	1.1517	1.1509	1.1502	1.1496	1.1491
K	-E _{SCF}	1.1264	1.1285	1.1298	1.1304	brak	1.1303	1.1301	1.1299	1.1296	brak
	-E _{kor}	0.0206	0.0217	0.0240	0.0247	zbież	0.0254	0.0246	0.0236	0.0227	zbież
	-E _{cał}	1.1470	1.1502	1.1538	1.1552	ności	1.1557	1.1547	1.1535	1.1523	ności
L	-E _{SCF}	b r a k z b i e ż n o ś c i						1.1300	b. zb.	1.1296	b.zb.
	-E _{kor}							0.0239		0.0226	
	-E _{cał}							1.1539		1.1521	
M	-E _{SCF}	brak		1.1301	1.1304	1.1304	1.1303	1.1301	1.1299	1.1297	1.1294
	-E _{kor}	zbieżności		0.0243	0.0259	0.0261	0.0255	0.0247	0.0237	0.0228	0.0220
	-E _{cał}			1.1544	1.1562	1.1564	1.1558	1.1548	1.1536	1.1525	1.1514

Tab.5.9. Porównanie energii E_{SCF} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz czasów obliczeń dla cząsteczki H_2 w bazach STO-4G i STO-6G powiększonych o funkcje dodatkowe GTO. n_{SCF} - wymiar zagadnienia SCF, n_G - liczba prostych GTO, t_1 - czas obliczeń całek, t_2 - czas transformacji całek [sek]

Przyp.	FD	STO-4G + FD							STO-6G + FD						
		$-E_{SCF}$	$-E_{cał}$	n_{SCF}	n_G	t_1	t_2		$-E_{SCF}$	$-E_{cał}$	n_{SCF}	n_G	t_1	t_2	
bez FD		1.1256	1.1380	2	8	8	1		1.1279	1.1403	2	12	38	1	
A	1.4	1.1285	1.1450	3	9		3		1.1308	1.1473	3	13	46	3	
B	1.0	1.1283	1.1482	4	10		9		1.1307	1.1504	4	14	56	9	
C	1.2	1.1282	1.1456	4	10		9		1.1307	1.1482	4	14	56	9	
D	1.2	1.1300	1.1480	5	11	21	20		1.1322	1.1503	5	15	68	20	
E	1.0	1.1284	1.1487	5	11	21	20		1.1307	1.1511	5	15	68	20	
F	1.0	1.1294	1.1507	6	12	28	43		1.1317	1.1529	6	16	85	43	
G	1.2	1.1297	1.1482	6	12	28	43		1.1323	1.1504	6	16	85	43	
H	1.0	1.1300	1.1517	7	13	38	90		1.1323	1.1537	7	17	104	90	
I	0.8	1.1281	1.1531	7	13	38	90		1.1303	1.1553	7	17	104	90	
J	0.6	1.1284	1.1535	7	13	26	90		1.1308	1.1558	7	17	78	90	
K	1.2	1.1303	1.1557	10	16	54	533		1.1325	1.1579	10	20	117	533	
L	1.4	1.1300	1.1539	11	17	113	905		brak zbieżności						
M	0.8	1.1304	1.1562	11	17	68	905		1.1326	1.1584	11	21	141	905	



Rys.5.6. Zależność energii E_{SCF} od wykładników funkcji dodatkowych dla cząsteczki wodoru. Przypadki E-M



Rys.5.7. Zależność energii całkowitej $E_{cał}$ od wykładników funkcji dodatkowych dla cząsteczki wodoru.
Przypadki $E \div M$

Tab.5.10. Niektóre wyniki obliczeń energii uzyskane dla cząsteczki H_2 przez innych autorów

E_{SCF}	$E_{cał}$	D_{H-H}	baza	Lit.
-1.1268		1.380	4-31G	[76]
-1.1313		1.380	4-31G + p	[76]
	-1.1501	1.428	VB + IMO + CI	[77]
	-1.1520	1.425	best three + p GTO	[78]
	-1.1507	1.413	1s + p STO	[78]
-1.1335		1.400	5s + 1p GTO	[79]
	-1.1721	1.400	8s + 2p GTO	[79]
-1.1331		1.387	3s + 2p CET GTO	[41]
-1.1336				[49]
	-1.1745	1.401		[50]
Granica Hartree-Focka		-1.1336		

Tab.5.11. Stosunek poprawki korelacyjnej wyznaczonej w poszczególnych przypadkach do poprawki korelacyjnej wyznaczonej przez Pople'a w bazie (841/41) ⁷³
($E_{kor} = 0.02789$ j.at.) dla cząsteczki H_2

Przyp.	%	Przyp.	%	Przyp.	%
bez AD	44.5	E	72.8	J	90.0
A	59.0	F	76.4	K	91.1
B	71.4	G	66.3	L	85.7
C	62.4	H	77.8	M	92.5
D	64.5	I	89.6		

W przypadku B (rys.5.1.) dwie funkcje dodatkowe umieszczone w określonej odległości d od środka wiązania, typu STO 1s były przybliżane dwoma lub trzema funkcjami GTO, bądź typu GTO 1s. W tym przypadku badano również zależność energii od odległości tych funkcji oraz od wartości wykładnika funkcji dodatkowych od siebie /tab.5.2, 5.3, 5.4 oraz rys.5.3/.

W przypadku C /rys.5.1/ dwie funkcje umieszczone były na wiązaniu H-H w jednakowych odległościach od obydwu atomów wodoru. Badania prowadzono tak jak w przypadku B, bez rozwinięcia STO-3G, /tab.5.5 i 5.6, rys.5.4/.

W przypadkach B, C i D zmieniano odległość d , zaś w pozostałych funkcje dodatkowe były umieszczane w punktach dzielących odległość D_{H-H} na równe części. Wykładniki wszystkich funkcji dodatkowych były takie same z wyjątkiem przypadku J, dla którego wykładnik ζ_{1s} funkcji dodatkowej równy był 1.19.

Na podstawie wyników uzyskanych dla przypadków A, B i C wykazano, że najniższe wartości energii pozwalają uzyskać funkcje dodatkowe 1s typu GTO.

W przypadku D /rys.5.1/ obliczenia wykonano podobnie jak poprzednio ograniczając się jednak do funkcji typu GTO /tab.5.7, rys.5.5/.

Obliczenia energii E_{SCF} oraz $E_{cał}$ dla różnych wartości d wskazują na słabą zależność tych wielkości. W pozostałych obliczeniach dla cząsteczki H_2 /tab.5.8, rys.5.6, 5.7/ pozycje funkcji dodatkowych 1s typu GTO /rys.5.1/ nie były zmieniane. Dla wybranych wartości wykładników funkcji dodatkowych wykonano także obliczenia w bazie STO-6G powiększonej o funkcje dodatkowe /tab.5.9/.

Na podstawie przeprowadzonych dla cząsteczki H_2 obliczeń można stwierdzić, że stosowanie funkcji dodatkowych typu STO- nG 1s pozwala uzyskać energię E_{SCF} niższą o około .001 j.at. niż w przypadku stosowania jako funkcji dodatkowej orbitali 1s typu GTO, w drugim przypadku natomiast uzyskano energię całkowitą niższą o około .003 j.at. Powiększenie bazy minimalnej STO-4G o jedną funkcję 1s GTO pozwala uzyskać energię E_{SCF} niższą o .0029 j.at., a energię całkowitą $E_{cał}$ niższą o .0070 j.at. Stosowanie większej liczby funkcji dodatkowych, tylko w niektórych przypadkach prowadzi do dalszego obniżenia E_{SCF} , zaś energia całkowita $E_{cał}$ we wszystkich przypadkach ulega obniżeniu wraz ze zwiększaniem liczby funkcji dodatkowych. Jest to związane z pojawieniem się większej liczby orbitali wirtualnych, a tym samym lepszym odtwarzaniem poprawki korelacyjnej /tab.5.9, 5.11/.

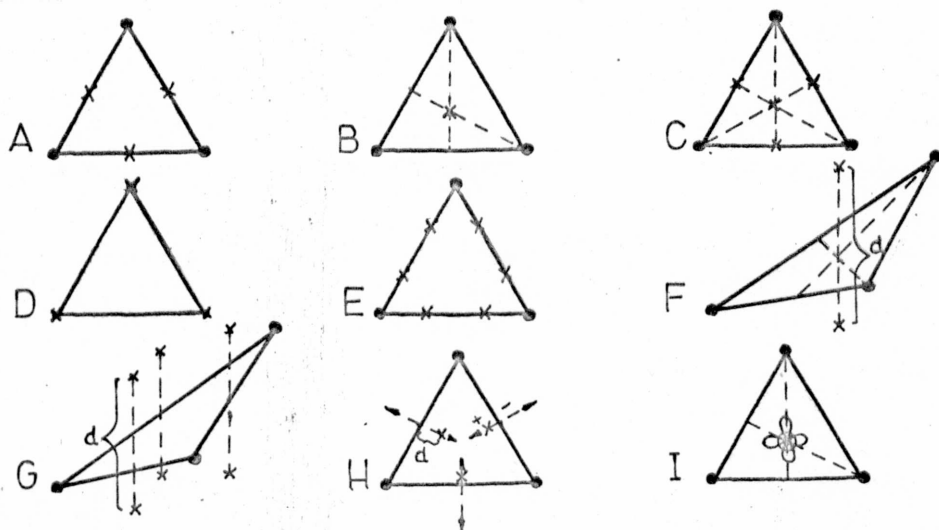
Zmiana położenia funkcji dodatkowych w badanych przypadkach ma różny wpływ na energię. Jeśli dwie funkcje dodatkowe umieszczone są na wiązaniu, zmiana odległości między tymi funkcjami powoduje różnicę w energii E_{SCF} .0026 j.at., a w energii całkowitej .0034 j.at. Natomiast dwie funkcje umieszczone w połowie odległości D_{H-H} powyżej i poniżej linii łączącej atomy powodują zmiany w energii .0001 j.at., wraz ze zmianą odległości d . Przypadki D i E oraz H i I wskazują, że taka sama liczba funkcji dodatkowych powoduje znaczne różnice w energii w zależności od wyboru położenia tych funkcji, przy czym zmiany w energii E_{SCF} i w energii całkowitej nie następują w tym samym kierunku. Również zmiana wartości wykładników funkcji dodatkowych powoduje zmiany w energii i tak jak poprzednio zmiany te nie są zgodne w przypadku E_{SCF} oraz $E_{cał}$. W badanym zakresie wartości

wykładników funkcji dodatkowych największa różnica zarówno w energii E_{SCF} jak i w energii całkowitej stwierdzona została dla przypadku $K / 0.0040 \text{ j.at.}$ i 0.0087 j.at./ .

Należy zwrócić uwagę na niejednoznaczność wyboru położenia funkcji dodatkowych i wartości ich wykładników. We wszystkich badanych przypadkach minimum energii E_{SCF} osiągane było dla innych wartości wykładników niż minimum energii całkowitej. Minimum energii E_{SCF} otrzymano dla przypadku $D / \xi = .8/$, natomiast minimum energii całkowitej dla $E / \xi = 1.0/$. Fakt ten jest niezauważalny jeśli stosowane są procedury optymalizacyjne tzn. wówczas gdy poszukuje się minimum energii E_{SCF} , a następnie dla tak znalezionych parametrów /wykładniki, geometria układu/ wyznacza się energię całkowitą.

5.3. Obliczenia dla jonu H_3^+

Dla trójkątnej geometrii /rys.5.8/ kationu H_3^+ / D_{3h} ,
 $D_{H-H} = 1.66$ j.at./ obliczenia wykonano stosując bazę minimalną
 STO-4G powiększoną odpowiednio o 1,2,3,4 lub 6 funkcji dodatko-
 wych 1s typu GTO. Wykładniki funkcji STO zostały ustalone po-
 przez optymalizację i w późniejszych obliczeniach nie były one
 zmieniane, przy czym optymalna wartość $\zeta_{STO} = 1.39$.



Rys.5.8. Rozmieszczenie funkcji dodatkowych 1s typu GTO w obli-
 czeniach dla kationu H_3^+ :

- - atom wodoru, x - funkcja dodatkowa
- zbiór funkcji 1s, 2s, 2p, F, G - d = .2, .4 j.at.,
 H - d = .2, .1, -1 j.at.

Podobnie jak dla cząsteczki wodoru, obliczenia przeprowa-
 dzono stosując jako funkcje dodatkowe funkcje 1s typu STO apro-
 ksymowane dwoma lub trzema funkcjami GTO oraz funkcje 1s typu GTO
 /przypadek A/. Wyniki tych obliczeń /tab.5.12, rys.5.9/ wskazują,
 że korzystniejsze jest stosowanie funkcji 1s typu GTO. W innych
 obliczeniach /przypadki B÷H/ stosowano funkcje 1s typu GTO oraz
 2s i 2p /przypadek I, tab.5.13, rys.5.10, 5.11/.

Tab.5.12. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ kationu H_3^+ od typu funkcji oraz od wartości wykładnika funkcji dodatkowej.

Baza STO-4G powiększona o trzy funkcje dodatkowe. Przypadek A

Typ fun- kcji dod.		ζ FD	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
GTO	1s	$-E_{SCF}$	1.2677	1.2847	1.2949	1.2943	1.2924	1.2906	1.2890	1.2876	1.2864	1.2853
		$-E_{kor}$	0.0221	0.0205	0.0234	0.0254	0.0261	0.0261	0.0259	0.0256	0.0252	0.0248
		$-E_{cał}$	1.2898	1.3053	1.3182	1.3197	1.3185	1.3167	1.3149	1.3132	1.3115	1.3101
STO-2G	1s	$-E_{SCF}$	1.2680	1.2685	1.2679	1.2687	1.2777	1.2893	1.2934	1.2931	1.2915	1.2896
		$-E_{kor}$	0.0201	0.0207	0.0212	0.0215	0.0210	0.0213	0.0227	0.0235	0.0239	0.0239
		$-E_{cał}$	1.2881	1.2892	1.2891	1.2903	1.2987	1.3106	1.3160	1.3166	1.3153	1.3135
STO-3G	1s	$-E_{SCF}$	1.2680	1.2682	1.2677	1.2691	1.2778	1.2886	1.2923	1.2917	1.2899	1.2879
		$-E_{kor}$	0.0201	0.0205	0.0212	0.0215	0.0207	0.0209	0.0223	0.0232	0.0236	0.0237
		$-E_{cał}$	1.2881	1.2888	1.2889	1.2906	1.2985	1.3095	1.3146	1.3150	1.3135	1.3116

Ponadto dla $\zeta_{GTO} = .68$

$$E_{SCF} = 1.2950$$

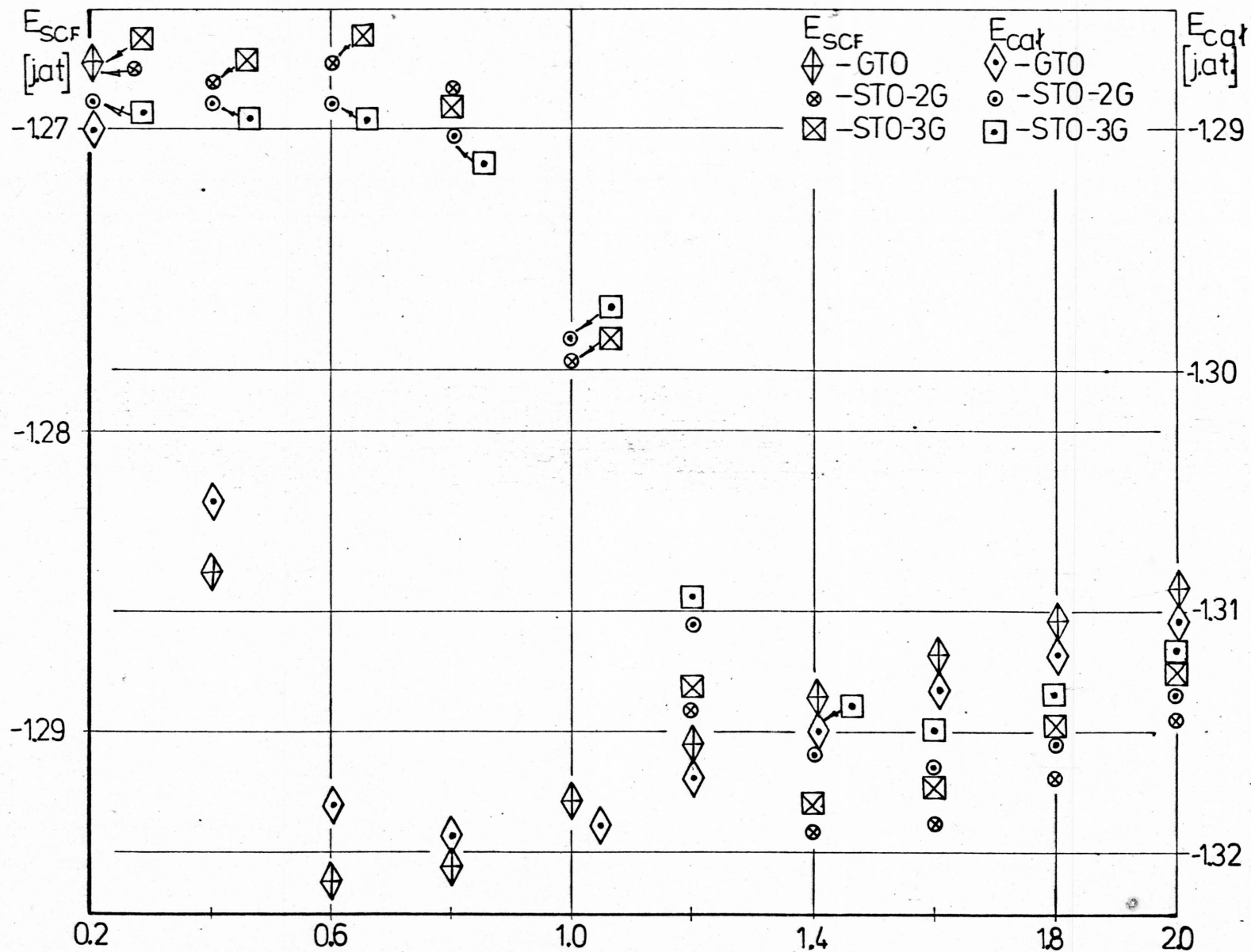
$$E_{kor} = 0.0244 \text{ oraz dla } \zeta_{GTO} = .76$$

$$E_{cał} = 1.3194$$

$$E_{SCF} = 1.2946$$

$$E_{kor} = 0.0251$$

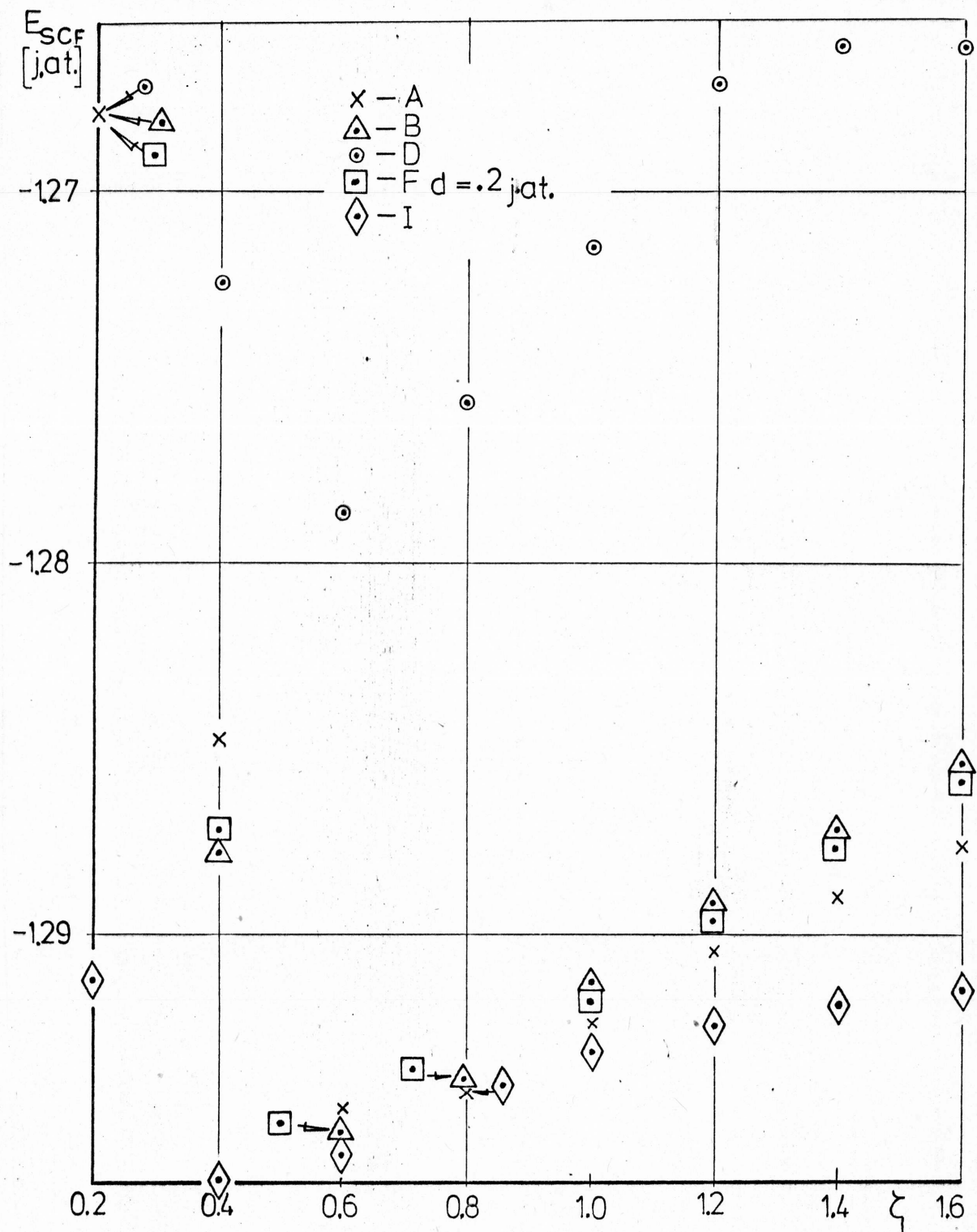
$$E_{cał} = 1.3197$$



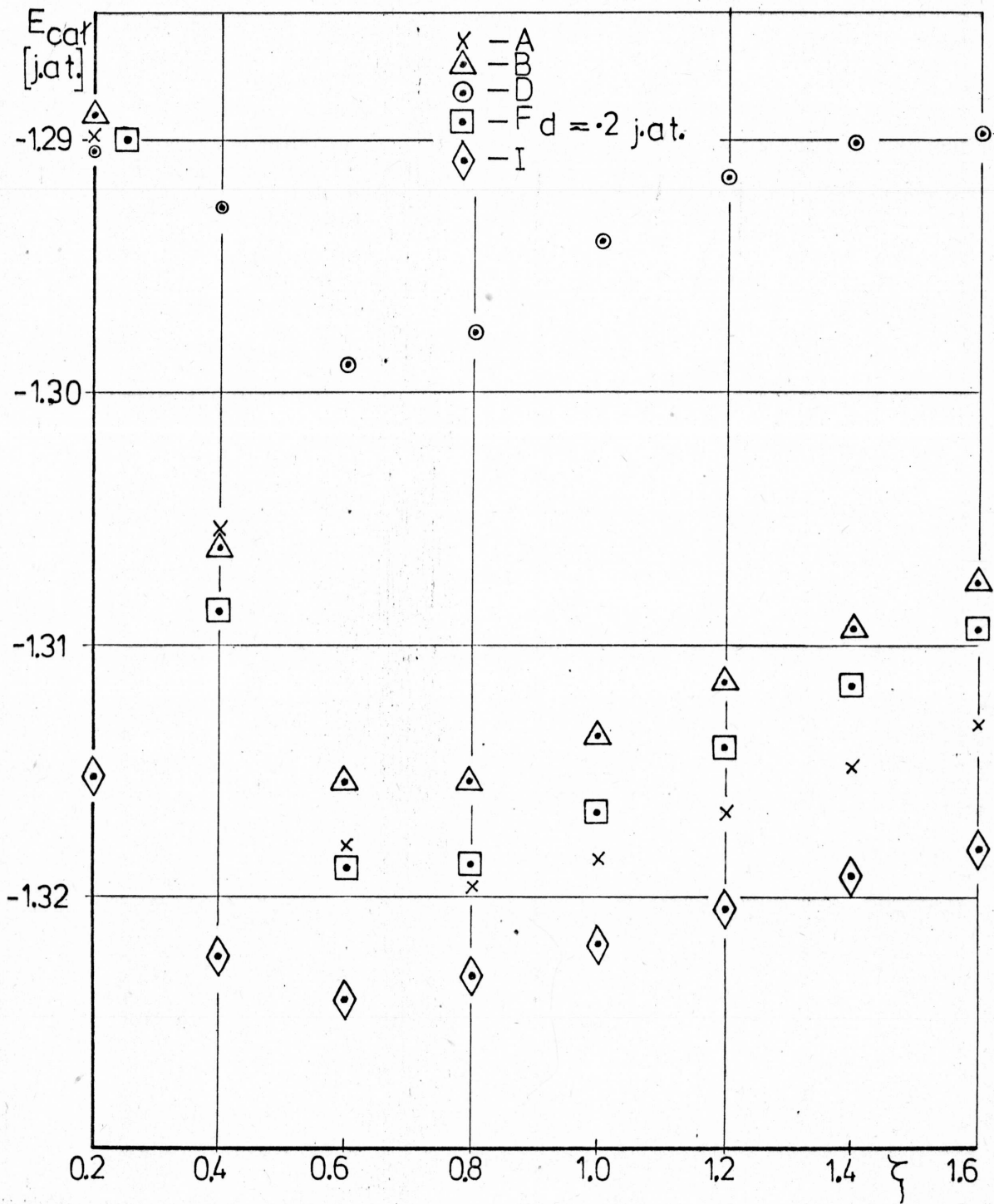
Rys.5.9. Zależność energii E_{SCF} oraz energii całkowitej E_{cal} od typu funkcji dodatkowych oraz od wartości ich wykładników dla kationu H_3^+

Tab.5.13. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ kationu H_3^+ od liczby funkcji dodatkowych, ich rozmieszczenia i wartości wykładników. Baza STO-4G powiększona odpowiednio o 1, 2, 3, 4 lub 6 funkcji dodatkowych 1s typu GTO

Przyp.	ζ_{FD}	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2	1.4	1.6
B	$-E_{SCF}$	1.2678	1.2876	1.2954	1.2940	1.2915	1.2893	1.2872	1.2854
	$-E_{kor}$	0.0213	0.0182	0.0201	0.0215	0.0221	0.0222	0.0222	0.0220
	$-E_{cał}$	1.2891	1.3058	1.3154	1.3154	1.3136	1.3115	1.3094	1.3075
C	$-E_{SCF}$	1.2772	1.2915	1.2954	1.2943	1.2924	1.2906	1.2890	1.2877
	$-E_{kor}$	0.0213	0.0217	0.0242	0.0259	0.0264	0.0264	0.0262	0.0258
	$-E_{cał}$	1.2985	1.3132	1.3196	1.3202	1.3189	1.3171	1.3152	1.3155
D	$-E_{SCF}$	1.2679	1.2725	1.2786	1.2758	1.2715	1.2688	1.2678	1.2678
	$-E_{kor}$	0.0226	0.0202	0.0204	0.0218	0.0225	0.0225	0.0222	0.0219
	$-E_{cał}$	1.2904	1.2927	1.2990	1.2976	1.2940	1.2914	1.2901	1.2897
E	$-E_{SCF}$	1.2677	brak	1.2940	1.2936	1.2915	1.2897	1.2877	1.2862
	$-E_{kor}$	0.0237	zbież	0.0237	0.0262	0.0273	0.0280	0.0276	0.0273
	$-E_{cał}$	1.2914	ności	1.3178	1.3197	1.3188	1.3177	1.3153	1.3135
F d=.2	$-E_{SCF}$	1.2678	1.2875	1.2954	1.2940	1.2917	1.2895	1.2875	1.2857
	$-E_{kor}$	0.0223	0.0212	0.0235	0.0247	0.0249	0.0246	0.0242	0.0237
	$-E_{cał}$	1.2900	1.3087	1.3189	1.3187	1.3166	1.3141	1.3116	1.3094
F d=.4	$-E_{SCF}$	1.2678	1.2871	1.2954	1.2943	1.2921	1.2900	1.2881	1.2864
	$-E_{kor}$	0.0223	0.0212	0.0234	0.0246	0.0248	0.0245	0.0241	0.0237
	$-E_{cał}$	1.2900	1.3083	1.3188	1.3189	1.3169	1.3146	1.3122	1.3101
G d=.2	$-E_{SCF}$	1.2677	1.2846	1.2948	1.2944	1.2927	1.2909	1.2894	1.2880
	$-E_{kor}$	0.0231	0.0239	0.0276	0.0295	0.0302	0.0296	0.0289	0.0282
	$-E_{cał}$	1.2908	1.3086	1.3224	1.3240	1.3229	1.3205	1.3183	1.3162
G d=.4	$-E_{SCF}$	1.2677	1.2843	1.2948	1.2949	1.2933	1.2918	1.2904	1.2891
	$-E_{kor}$	0.0231	0.0239	0.0274	0.0293	0.0298	0.0295	0.0289	0.0283
	$-E_{cał}$	1.2908	1.3082	1.3223	1.3242	1.3231	1.3213	1.3193	1.3174
H d=.2	$-E_{SCF}$	1.2677	1.2864	1.2953	1.2941	1.2919	1.2898	1.2911	1.2863
	$-E_{kor}$	0.0220	0.0231	0.0236	0.0254	0.0259	0.0258	0.0257	0.0249
	$-E_{cał}$	1.2898	1.3094	1.3189	1.3195	1.3178	1.3155	1.3168	1.3112
H d=.1	$-E_{SCF}$	1.2677	1.2859	brak	1.2943	1.2922	1.2902	brak	1.2870
	$-E_{kor}$	0.0221	0.0205	zbież	0.0254	0.0260	0.0260	zbież	0.0253
	$-E_{cał}$	1.2898	1.3064	ności	1.3197	1.3182	1.3162	ności	1.3122
H d=.1	$-E_{SCF}$	1.2677	1.2832	1.2940	1.2940	1.2924	1.2906	1.2891	1.2876
	$-E_{kor}$	0.0222	0.0206	0.0232	0.0252	0.0260	0.0261	0.0260	0.0256
	$-E_{cał}$	1.2899	1.3038	1.3173	1.3192	1.3184	1.3167	1.3150	1.3133
I	$-E_{SCF}$	1.2913	1.2966	1.2957	1.2943	1.2932	1.2925	1.2919	1.2915
	$-E_{kor}$	0.0239	0.0259	0.0284	0.0290	0.0286	0.0279	0.0273	0.0266
	$-E_{cał}$	1.3152	1.3224	1.3241	1.3232	1.3218	1.3204	1.3192	1.3183



Rys. 5.10. Zależność energii E_{SCF} od wartości wykładników funkcji dodatkowych w przypadku kationu H_3^+



Rys.5.11. Zależność energii całkowitej $E_{\text{cał}}$ od wartości wykładników funkcji dodatkowych dla H_3^+

Tab.5.14. Porównanie energii E_{SCF} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz czasów obliczeń dla kationu H_3^+ w bazach STO-4G i STO-6G powiększonych o funkcje dodatkowe GTO, n_{SCF} - wymiar zagadnienia SCF, n_G - liczba prostych GTO, t_1 - czas obliczeń całek, t_2 - czas transformacji całek [sek]

Przyp.	ζ	FD	STO-4G + FD						STO-6G + FD					
			$-E_{SCF}$	$-E_{cał}$	n_{SCF}	n_G	t_1	t_2	$-E_{SCF}$	$-E_{cał}$	n_{SCF}	n_G	t_1	t_2
bez		FD	1.2677	1.2877	3	12	31	3	1.2698	1.2897	3	18	138	3
A	.8		1.2943	1.3197	6	15	59	42	1.2962	1.3216	6	21	220	42
B	.6		1.2954	1.3154	4	13	36	10	1.2972	1.3173	4	19	163	10
C	.8		1.2943	1.3202	7	16	74	90	1.2963	1.3221	7	22	260	90
D	.6		1.2786	1.2990	6	15	59	42	1.2803	1.3007	6	21	220	42
E	.8		1.2936	1.3197	9	18	117	306	1.2955	1.3217	9	24	353	306
F	.6		1.2954	1.3188	5	14	46	20	1.2972	1.3208	5	20	190	20
G	.8		1.2949	1.3242	9	18	117	306	1.2968	1.3261	9	24	353	306
H	.8		1.2943	1.3197	6	15	59	42	1.2962	1.3216	6	21	220	42
I	.6		1.2957	1.3241	8	17	70	169	1.2976	1.3259	8	23	224	169

Tab.5.15. Niektóre wyniki obliczeń energii uzyskane dla kationu H_3^+ przez innych autorów

E_{SCF}	$E_{cał}$	Baza	Lit.
-1.2743		4 - 31G	[76]
-1.2942		4 - 31G + p	[76]
-1.2986	-1.3372	5s + p GTO	[79]
-1.2993	-1.3397	5s + 2p GTO	[79]
-1.2988		3s + 2p CET GTO	[41]
Granica Hartree-Focka = -1.3000; $E_{kor} = -.045 \pm .002$			[70]

Na podstawie przeprowadzonych dla kationu H_3^+ badań można stwierdzić, że stosowanie minimalnej bazy STO-nG z jedną funkcją dodatkową 1s typu GTO, umieszczoną w środku trójkąta równobocznego H_3^+ , pozwala uzyskać energię E_{SCF} niższą niż w przypadkach, w których stosowano nawet sześć funkcji usytuowanych między atomami wodoru /przypadki B i G/. W przypadku I, z funkcjami dodatkowymi typu 1s, 2s, 2p, umieszczonymi w środku trójkąta równobocznego H_3^+ , uzyskana energia E_{SCF} była niższa o 0.0012 j.at. niż uzyskana w przypadku B.

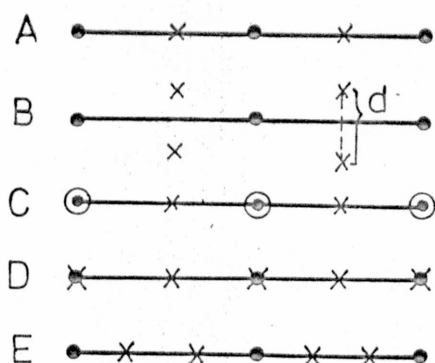
Podobnie jak w obliczeniach dla cząsteczki wodoru, wybór położenia funkcji dodatkowych odgrywa istotną rolę /przypadki A i D/. Umieszczenie funkcji dodatkowych na atomach wodoru pozwala uzyskać niemal trzykrotnie mniejsze obniżenie energii E_{SCF} niż wówczas gdy umieszczone są one w połowie odległości między atomami wodoru. Wyniki uzyskane dla przypadków B, C, F, H i I wskazują, że największe obniżenie energii uzyskuje się umieszczając funkcje dodatkowe wewnątrz trójkąta równobocznego H_3^+ .

Zwiększanie liczby funkcji dodatkowych prowadzi do zwiększenia wyznaczonej poprawki korelacyjnej. I tak poprawka ta wynosi 44.5% energii $E_{kor} = -0.045$ j.at.⁷⁰ gdy nie stosuje się funkcji dodatkowych, 58% dla jednej funkcji dodatkowej i 67% dla sześciu funkcji dodatkowych. Należy również podkreślić, że analogicznie jak w obliczeniach dla H_2 , minimum energii E_{SCF} uzyskano dla innych wartości wykładników funkcji dodatkowych niż w przypadku energii całkowitej $E_{cał}$, jakkolwiek dla H_3^+ różnice położenia obu wymienionych minimów są mniejsze. Wydaje się również, iż stosowanie funkcji dodatkowych, wraz z bazą minimalną STO-nG, pozwala uzyskać dla H_3^+ wartości energii niższe, niż uzyskane

przez innych autorów⁸⁰, stosujących bazy porównywalnej wielkości /tab.5.14, 5.15/.

5.3. Obliczenia dla liniowego układu H_3

Ustalając w cząsteczce H_3 /rys.5.12/ odległość między atomami wodoru $D_{H-H} = 1.788$ j.at., przeprowadzono optymalizację wykładnika funkcji 1s typu STO, którego wartość wynosiła wówczas $\zeta_{1s} = 1.11$. Stosując podane wartości D_{H-H} i ζ_{1s} , obliczenia numeryczne przeprowadzono rozszerzając bazę minimalną o funkcje dodatkowe.



Rys.5.12. Rozmieszczenie funkcji dodatkowych w obliczeniach dla liniowego układu H_3 :

- - atom wodoru, x - funkcja dodatkowa,
- ⊙ - baza double-zeta na atomach wodoru.
- B - d = .2, .4 j.at.

W przypadku C obliczenia wykonano stosując po dwie funkcje STO-4G na każdym atomie wodoru z wykładnikami Linnetta⁵⁴ /tab.5.16 oraz na rys.5.13 i 5.14/. Wynosiły one dla zewnętrznych atomów wodoru 1.189, 0.957 oraz dla atomu wewnętrznego 1.238, 0.899.

Tab.5.16. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ liniowego układu H_3 od liczby funkcji dodatkowych, ich rozmieszczenia i wartości wykładników. Baza STO-4G powiększona odpowiednio o 2, 4 lub 5 funkcji dodatkowych 1s typu GTO. W przypadku C baza double-zeta /STO-4G/ z wykładnikami Linnetta⁵⁴

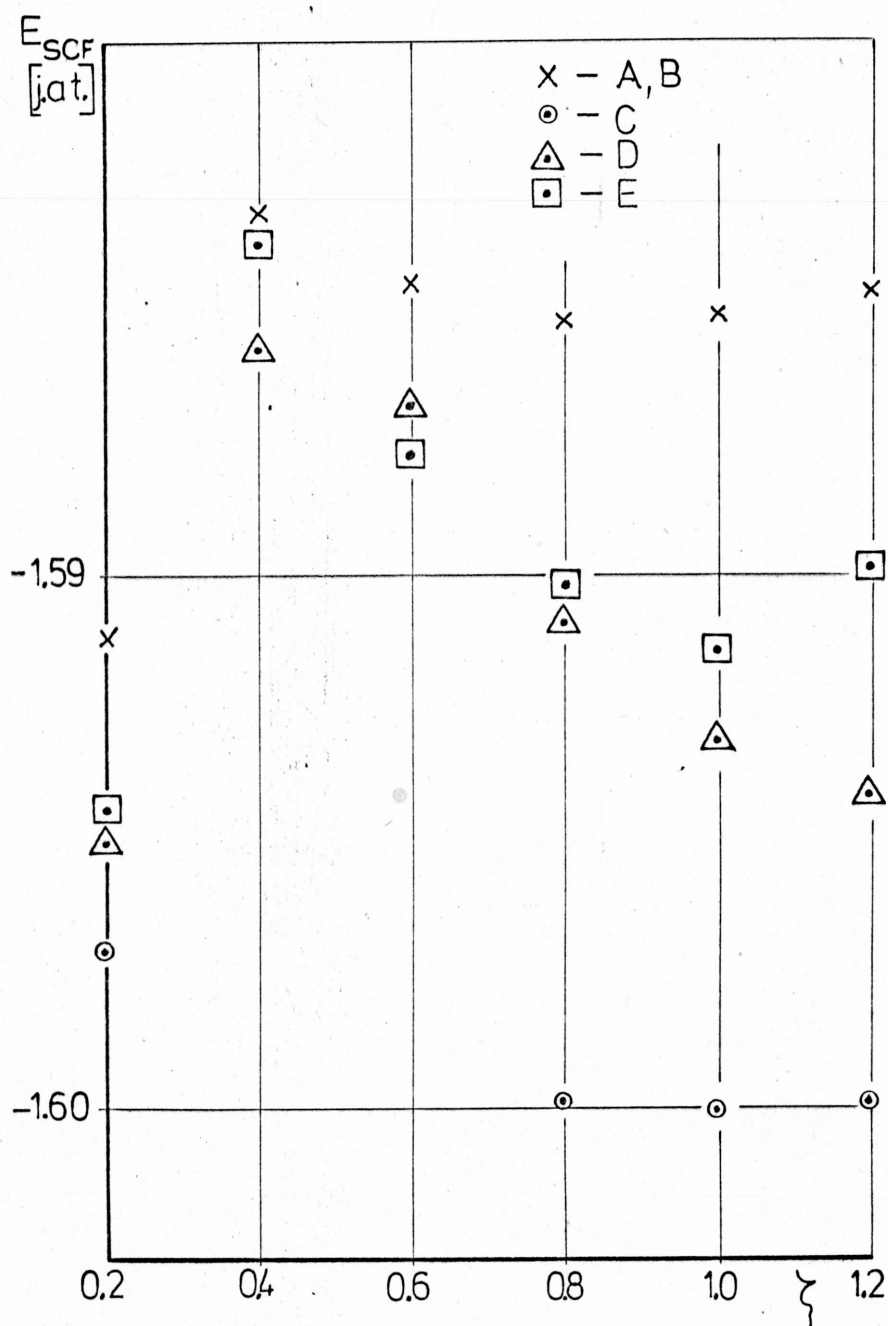
Przy- padek	ζ FD	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
A	-E _{SCF}	1.5912	1.5832	1.5845	1.5852	1.5851	1.5847
	-E _{kor}	0.0147	0.0131	0.0165	0.0175	0.0173	0.0168
	-E _{cał}	1.6059	1.5963	1.6010	1.6027	1.6024	1.6015
B d=.2 j.at.	-E _{SCF}	1.5912	1.5832	1.5845	1.5852	1.5851	1.5847
	-E _{kor}	0.0173	0.0179	0.0212	0.0216	0.0207	0.0195
	-E _{cał}	1.6086	1.6011	1.6058	1.6068	1.6058	1.6042
B d=.4 j.at.	-E _{SCF}	1.5913	1.5832	1.5845	1.5852	1.5851	1.5848
	-E _{kor}	0.0173	0.0178	0.0211	0.0215	0.0207	0.0196
	-E _{cał}	1.6086	1.6010	1.6056	1.6067	1.6058	1.6043
C	-E _{SCF}	1.5970	brak	zły	1.5999	1.6000	1.5999
	-E _{kor}	0.0197	zbież	rozkład	0.0225	0.0222	0.0225
	-E _{cał}	1.6167	ności	ładunku	1.6224	1.6222	1.6224
D	-E _{SCF}	1.5949	1.5859	1.5869	1.5908	1.5931	1.5941
	-E _{kor}	0.0184	0.0141	0.0180	0.0204	0.0211	0.0209
	-E _{cał}	1.6133	1.5999	1.6048	1.6112	1.6142	1.6149
E	-E _{SCF}	1.5944	1.5838	1.5877	1.5902	1.5914	1.5898
	-E _{kor}	0.0183	0.0137	0.0178	0.0195	0.0195	0.0190
	-E _{cał}	1.6127	1.5975	1.6054	1.6097	1.6109	1.6087

Tab.5.17. Porównanie energii E_{SCF} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz czasów obliczeń dla liniowego H_3 w bazach STO-4G i STO-6G powiększonych o funkcje dodatkowe GTO. n_{SCF} - wymiar zagadnienia SCF, n_G - liczba prostych GTO, t_1 - czas obliczeń całek, t_2 - czas transformacji całek [sek]

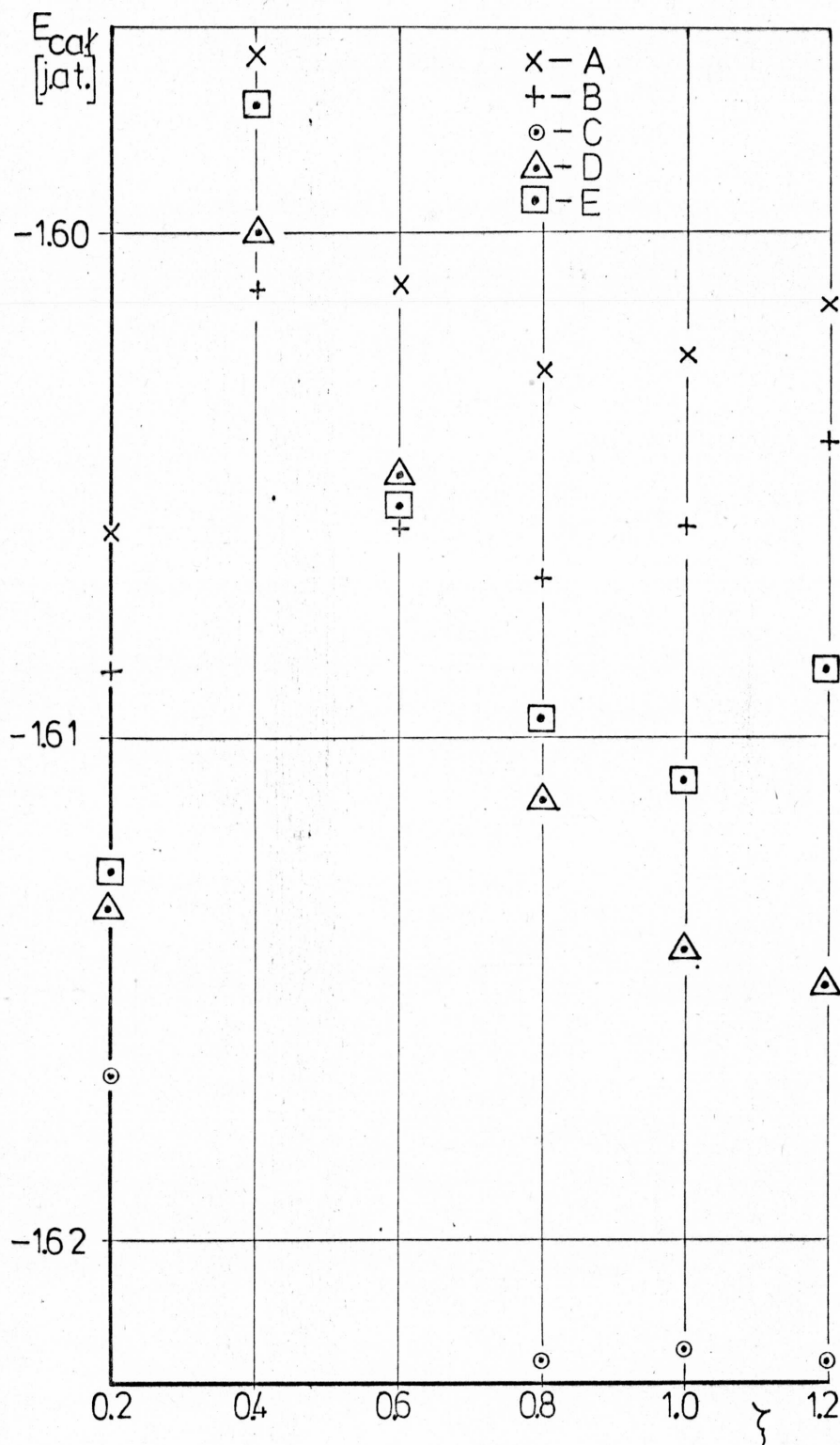
Przyp.	ζ FD	STO-4G						STO-6G					
		$-E_{SCF}$	$-E_{cał}$	n_{SCF}	n_G	t_1	t_2	$-E_{SCF}$	$-E_{cał}$	n_{SCF}	n_G	t_1	t_2
bez FD		1.5797	1.5899	3	12	31	17	1.5835	1.5937	3	18	137	17
A	.2	1.5912	1.6059	5	14	46	121	1.5949	1.6096	5	20	189	121
B	.2	1.5913	1.6086	7	16	74	512	1.5949	1.6123	7	22	257	512
C	.8	1.5999	1.6224	8	26	410	963	1.6038	1.6260	8	38	1842	963
D	1.2	1.5941	1.6149	8	17	95	963	1.5976	1.6184	8	23		963
E	.2	1.5944	1.6127	7	16	74	512	1.5980	1.6164	7	22	257	512

Tab.5.18. Niektóre wyniki obliczeń energii uzyskane przez innych autorów dla liniowego H_3

E_{SCF}	$E_{cał}$	Baza	Lit.
-1.5930		GTO	[81]
	-1.6621	funkcje skorelowane	[82]
-1.5887	-1.6305	double-zeta	[54]
-1.5925	-1.6517	double-zeta + 14 GTO 1s	[54]
	-1.6581	double-zeta do 3p + 3d i 4d single-zeta	[83]
-1.5967	-1.6142	double-zeta STO-4G z wykładnikami wg ⁵⁴	niniejsza praca



Rys. 5.13. Zależność energii E_{SCF} od liczby funkcji dodatkowych oraz od wartości ich wykładników dla liniowego układu H_3

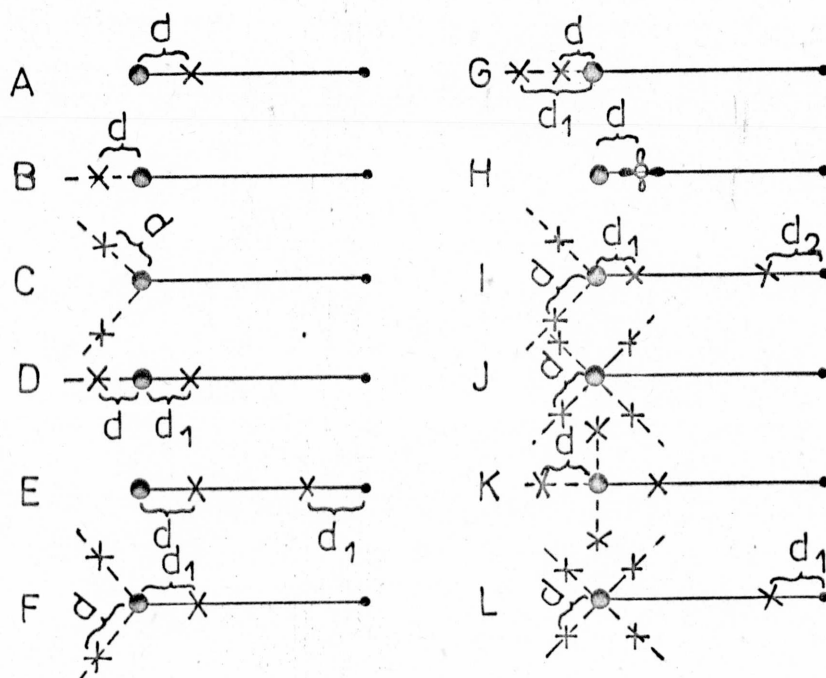


Rys.5.14. Zależność energii całkowitej $E_{\text{cał}}$ od liczby funkcji dodatkowych oraz od wartości ich wykładników dla liniowego układu H_3

W obliczeniach dla liniowego układu H_3 stosowano od 2 do 5 funkcji dodatkowych. Stosowanie większej liczby takich funkcji związane jest ze znacznym zwiększeniem czasu obliczeń i z tego powodu zostało zaniechane. W przebadanych przypadkach minimum energii E_{SCF} pokrywa się z minimum energii całkowitej $E_{cał}$, natomiast tak jak w obliczeniach dla H_2 i H_3^+ , istotny jest wybór położenia funkcji dodatkowych /przypadek B i E/. Wyniki obliczeń w bazie minimalnej, powiększonej o funkcje dodatkowe GTO 1 s, zwłaszcza w przypadku energii E_{SCF} , wydają się być poprawniejsze od wyników uzyskanych nawet w szerszych bazach /tab.5.17, 5.18/ przez innych autorów.

5.4. Obliczenia dla cząsteczki fluorowodoru

Obliczenia dla cząsteczki HF przeprowadzono przyjmując, że odległość między atomem fluoru i atomem wodoru $D_{F-H} = 1.733$ j.at. zaś wartości wykładników: dla wodoru $\zeta_{1s} = 1.33$, dla fluoru $\zeta_{1s} = 8.7$, $\zeta_{2s} = 2.55$, $\zeta_{2p} = 2.55$. Obliczenia wykonano w bazie minimalnej STO /funkcje 1s i 2s przybliżane były czterema GTO, funkcje 2p trzema GTO /powiększonej o funkcje dodatkowe /rys.5.15./.



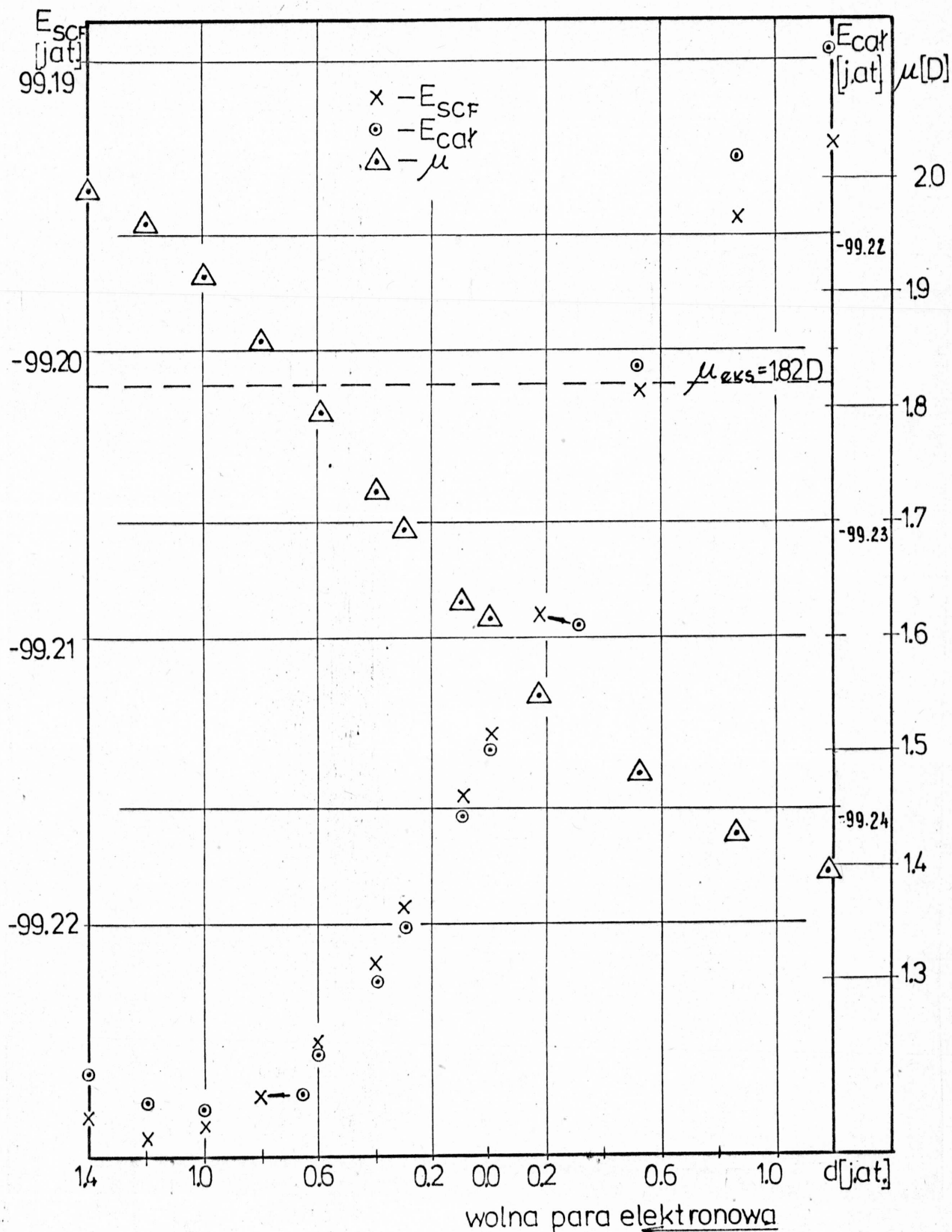
Rys.5.15. Rozmieszczenie funkcji dodatkowych w obliczeniach dla cząsteczki HF:

● - atom fluoru, • - atom wodoru,
x - funkcja dodatkowa,  - zbiór funkcji 1s, 2s, 2p.

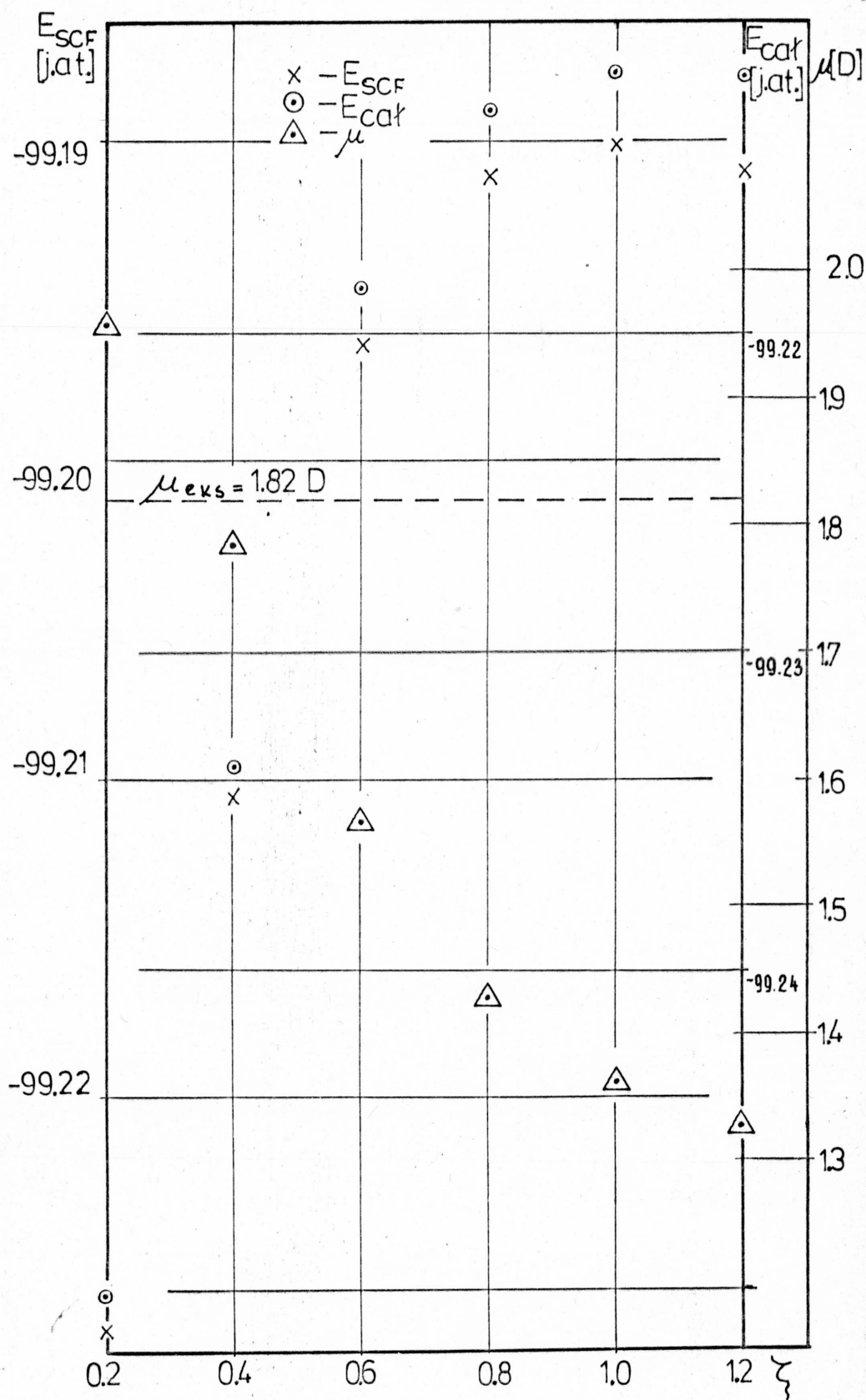
A - $d = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 D_{F-H}$, B - $d = 0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$ j.at., C - $d = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ j.at., D - $d = 0.3, 0.6$ j.at., $d_1 = 0.1, 0.7 D_{F-H}$, E - $d = 0.1 D_{F-H}$, $d_1 = 0.3 D_{F-H}$, F - $d = 0.2, 0.6$ j.at., $d_1 = 0.1, 0.7 D_{F-H}$, G - $d = 0.6$ j.at., $d_1 = 1.2$ j.at., H - $d = 0.1 D_{F-H}$, I - $d = .6$ j.at., $d_1 = .1 D_{F-H}$, $d_2 = .3 D_{F-H}$, J, K, L - $d = .6$ j.at., $d_1 = .3 D_{F-H}$

Tab.5.19. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz momentu dipolowego μ cząsteczki HF od położenia funkcji dodatkowej i wartości wykładnika. Baza minimalna STO-4G dla funkcji 1s i 2s, STO-3G dla funkcji 2p powiększona o jedną funkcję dodatkową 1s typu GTO. Przypadki A i B

Przyp.	ξ FD	.1	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
A d=.7 D _{F-H}	-E _{SCF}	99.1932	99.1927	99.1946	99.1916	99.1911	99.1918	99.1923
	-E _{kor}	0.0199	0.0208	0.0196	0.0196	0.0209	0.0218	0.0223
	-E _{cał}	99.2131	99.2135	99.2142	99.2110	99.2119	99.2136	99.2146
	μ	1.4908	1.3954	1.3587	1.3942	1.3947	1.3926	1.3920
A d=.5 D _{F-H}	-E _{SCF}	99.1964	99.1954	99.1953	99.1916	99.1905	99.1910	99.1917
	-E _{kor}	0.0204	0.0219	0.0214	0.0203	0.0212	0.0222	0.0228
	-E _{cał}	99.2168	99.2173	99.2167	99.2119	99.2117	99.2132	99.2145
	μ	1.5450	1.4274	1.3486	1.3812	1.3790	1.3743	1.3720
A d=.3 D _{F-H}	-E _{SCF}	99.2008	99.2014	99.1991	99.1937	99.1903	99.1911	99.1930
	-E _{kor}	0.0209	0.0232	0.0240	0.0209	0.0208	0.0222	0.0232
	-E _{cał}	99.2216	99.2246	99.2231	99.2146	99.2110	99.2133	99.2162
	μ	1.6235	1.4763	1.3113	1.3565	1.3730	1.3594	1.3511
A d=.1 D _{F-H}	-E _{SCF}	99.2056	99.2092	99.2058	99.2006	99.1927	99.1961	99.1984
	-E _{kor}	0.0213	0.0243	0.0267	0.0218	0.0205	0.0253	0.0267
	-E _{cał}	99.2216	99.2246	99.2231	99.2146	99.2110	99.2133	99.2162
	μ	1.6235	1.4763	1.3113	1.3565	1.3730	1.3594	1.3511
A d=.0	-E _{SCF}	99.2082	99.2134	brak	99.2035	99.1966	99.2032	99.2033
	-E _{kor}	0.0214	0.0246	zbież	0.0228	0.0199	0.0259	0.0273
	-E _{cał}	99.2296	99.2380	ności	99.2246	99.2166	99.2291	99.2306
	μ	1.6947	1.6137		1.3177	1.4375	1.4065	1.3720
B d=.1 j.at.	-E _{SCF}	99.2096	99.2156	99.2102	99.2023	99.2039	99.2096	99.2084
	-E _{kor}	0.0215	0.0247	0.0277	0.0238	0.0202	0.0257	0.0273
	-E _{cał}	99.2311	99.2403	99.2380	99.2261	99.2341	99.2353	99.2357
	μ	1.7137	1.6272	1.4178	1.3240	1.4098	1.4151	1.3922
B d=.3 j.at.	-E _{SCF}	99.2121	99.2195	99.2112	99.1971	99.2047	99.2234	99.2246
	-E _{kor}	0.0216	0.0247	0.0274	0.0247	0.0200	0.0239	0.0259
	-E _{cał}	99.2337	99.2443	99.2386	99.2218	99.2247	99.2473	99.2506
	μ	1.7521	1.6936	1.5127	1.3557	1.2758	1.3617	1.4107
B d=1.2 j.at.	-E _{SCF}	brak	99.2274	99.2106	99.1963	99.1911	99.1903	99.1909
	-E _{kor}	zbież	0.0231	0.0230	0.0223	0.0218	0.0214	0.0212
	-E _{cał}	ności	99.2505	99.2336	99.2186	99.2129	99.2118	99.2120
	μ		1.9579	1.7818	1.5650	1.4271	1.3577	1.3268
d [j.at.]		.4	.6	.8	1.0	1.2	1.4	
B ξ FD=.2	-E _{SCF}	99.2214	99.2242	99.2261	99.2271	99.2274	99.2269	
	-E _{kor}	0.0247	0.0244	0.0241	0.0236	0.0231	0.0225	
	-E _{cał}	99.2461	99.2486	99.2502	99.2507	99.2505	99.2495	
	μ	1.7280	1.7958	1.8589	1.9136	1.9579	1.9902	



Rys.5.16. Zależność energii E_{SCF} , energii całkowitej E_{cal} oraz momentu dipolowego cząsteczki HF od położenia funkcji dodatkowej. Przypadek A i B



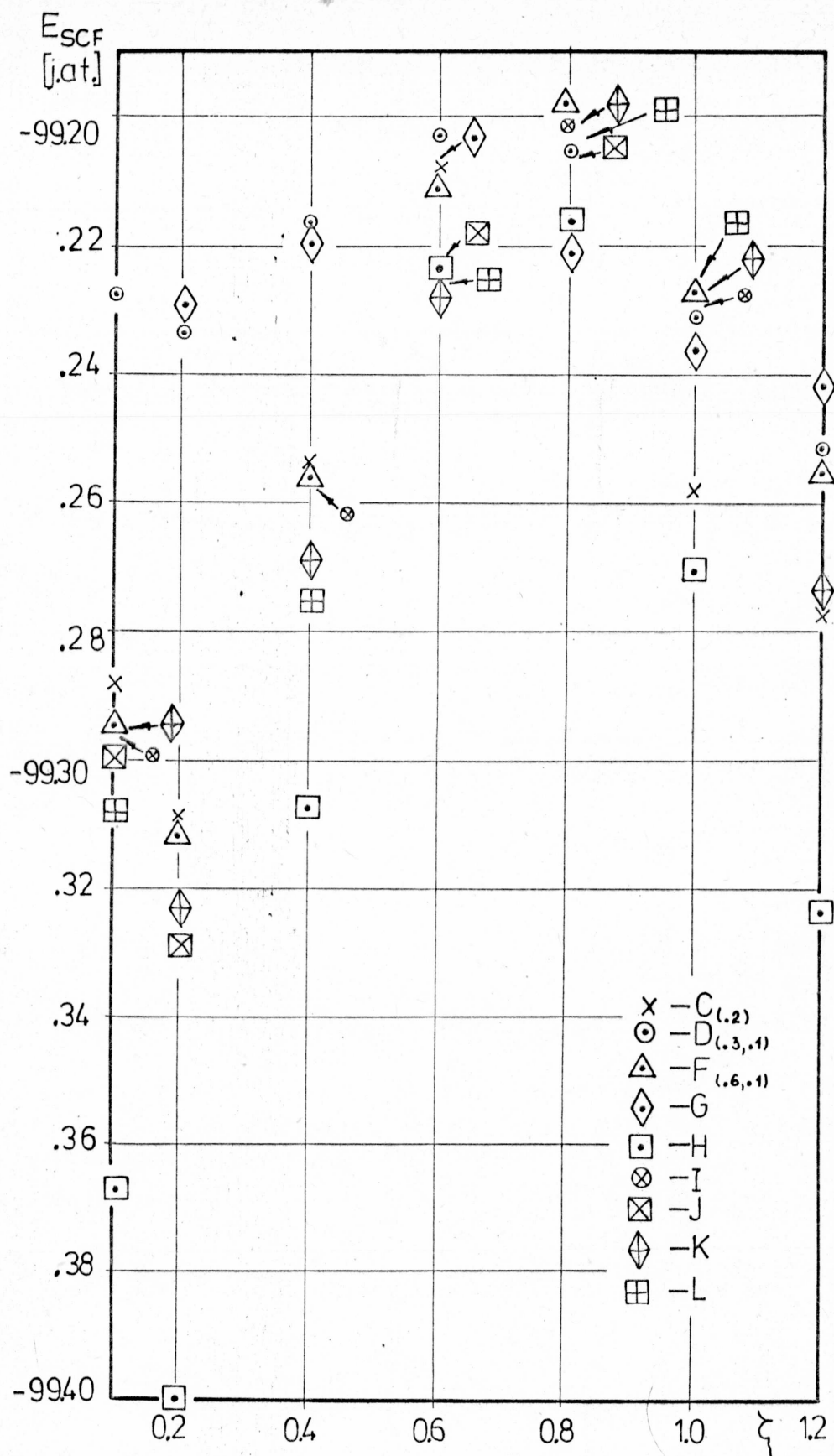
Rys.5.17. Zależność energii E_{SCF} , energii całkowitej E_{cal} oraz momentu dipolowego cząsteczki HF od wartości wykładnika funkcji dodatkowej. Przypadek B

Tab.5.20. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz momentu dipolowego μ cząsteczki HF od położenia funkcji dodatkowych i wartości wykładników. Baza minimalna STO-4G dla funkcji 1s i 2s, STO-3G dla funkcji 2p powiększona o 2,3,4 lub 5 funkcji dodatkowych GTO. Przypadki C + L

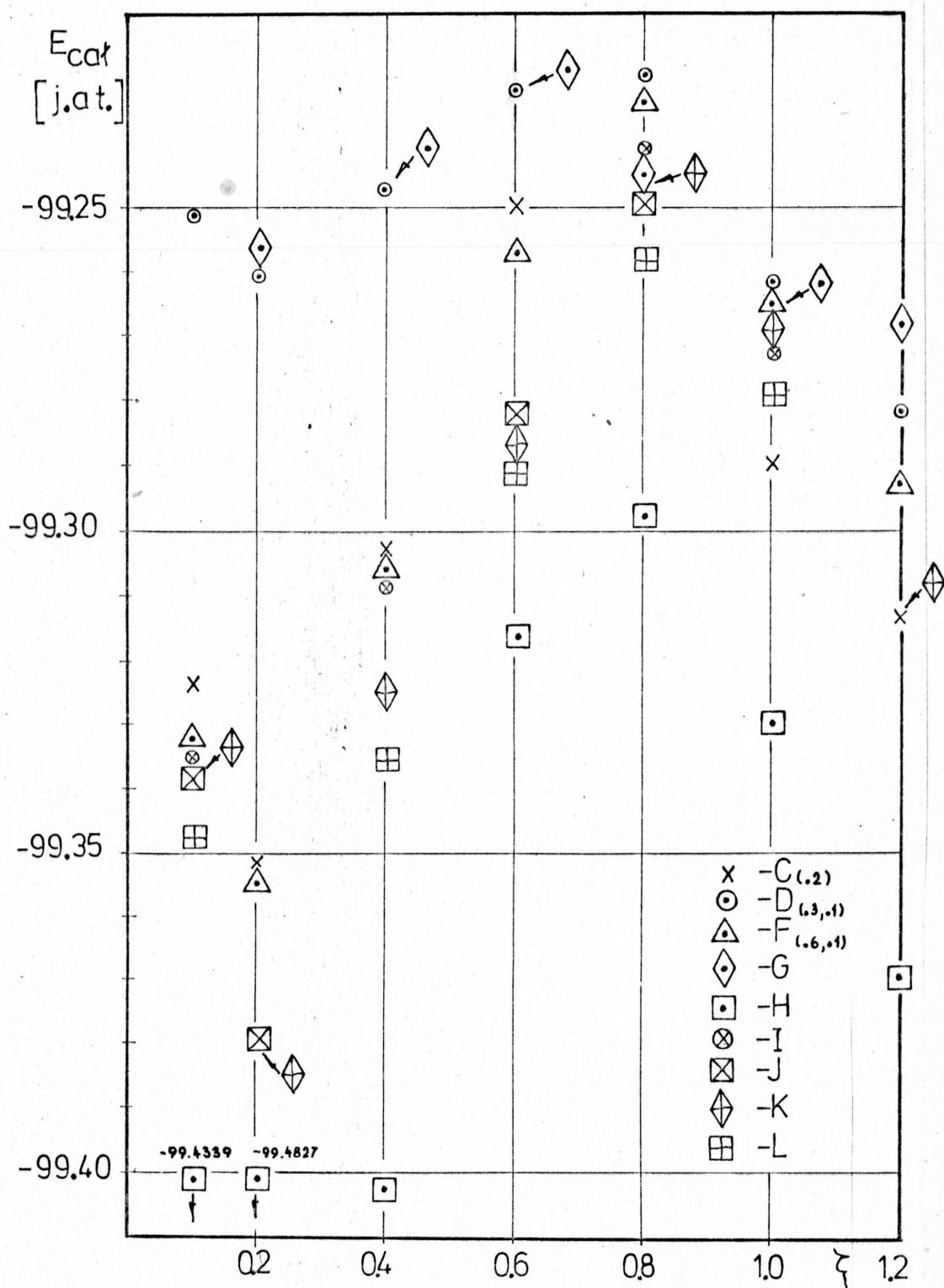
Przyp.	ζ_{FD}	.1	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
C	- E_{SCF}	99.2880	99.3086	99.2546	99.2070	brak	99.2581	99.2770
d=.2	- E_{kor}	0.0354	0.0426	0.0481	0.0426	zbież	0.0314	0.0363
j.at.	- $E_{cał}$	99.3235	99.3512	99.3027	99.2496	ności	99.2895	99.3133
	μ							
C	- E_{SCF}	brak	99.3041	99.2496	99.2032	99.1960	99.2228	99.2494
d=.6	- E_{kor}	zbież	0.0410	0.0442	0.0398	0.0303	0.0267	0.0273
j.at.	- $E_{cał}$	ności	99.3451	99.2938	99.2429	99.2263	99.2495	99.2767
	μ		2.2187	1.9166	1.5394	1.2256	1.1125	1.1487
D	- E_{SCF}	99.2276	99.2344	99.2164	99.2030	99.2054	99.2311	99.2519
d=.3	- E_{kor}	0.0233	0.0263	0.0305	0.0286	0.0245	0.0309	0.0300
j.at.	- $E_{cał}$	99.2509	99.2607	99.2469	99.2316	99.2299	99.2619	99.2819
d ₁ =.1	μ	1.8371	1.8764	1.6136	1.3498	1.2978	1.2979	1.4294
D _{F-H}								
D	- E_{SCF}	99.2281	99.2328	99.2172	99.1988	brak	99.2255	99.2272
d=.3	- E_{kor}	0.0239	0.0273	0.0291	0.0267	zbież	0.0277	0.0303
j.at.	- $E_{cał}$	99.2520	99.2601	99.2463	99.2255	ności	99.2533	99.2574
d ₁ =.7	μ	1.6649	1.6280	1.5365	1.3789		1.3930	1.4373
D _{F-H}								
D	- E_{SCF}	brak	99.2337	99.2173	99.2033	99.1986		
d=.6	- E_{kor}	zbież	0.0260	0.0304	0.0203	0.0248	brak	zbieżności
j.at.	- $E_{cał}$	ności	99.2597	99.2476	99.2317	99.2234		
d ₁ =.1	μ		1.9300	1.6528	1.3963	1.3038		
D _{F-H}								
E	- E_{SCF}			99.2166	brak	99.1949	99.1981	99.2007
	- E_{kor}	brak	zbieżności	0.0292	zbież	0.0241	0.0298	0.0314
	- $E_{cał}$			99.2458	ności	99.2190	99.2279	99.2321
	μ			1.3368		1.4507		1.3704
F	- E_{SCF}	99.2998	99.3197	brak	99.2090	brak	99.2708	brak
d=.1	- E_{kor}	0.0231	0.0461	zbież	0.0494	zbież	0.0382	zbież
D _{F-H}	- $E_{cał}$	99.3229	99.3658	ności	99.2583	ności	99.3090	ności
	μ	2.1244	2.1863		1.4387		1.1668	
F	- E_{SCF}	99.2985	99.3168	brak	99.2083	brak	99.2601	99.2797
d ₁ =.7	- E_{kor}	0.0385	0.0468	zbież	0.0453	zbież	0.0353	0.0411
D _{F-H}	- $E_{cał}$	99.3371	99.3636	ności	99.2536	ności	99.2954	99.3208
	μ	2.0112	2.0086		1.4600		1.2363	1.2335

Tab.5.20. c.d.

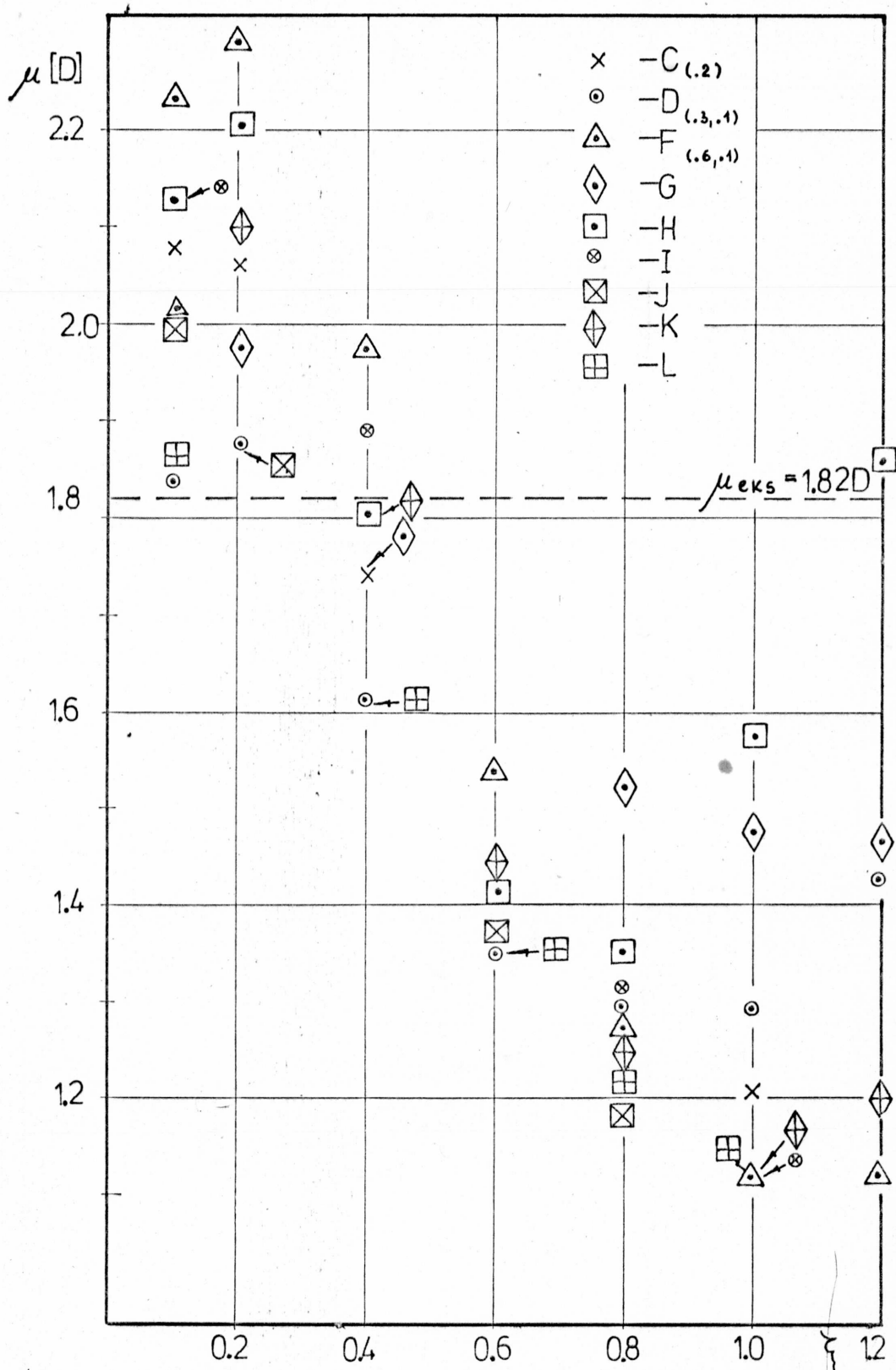
Przyp. χ^2_{FD}		.1	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
F	-E _{SCF}	99.2948	99.3114	99.2560	99.2107	99.1989	99.2274	99.2557
d=.6	-E _{kor}	0.0369	0.0438	0.0502	0.0450	0.0343	0.0373	0.0367
j.at.	-E _{cał}	99.3317	99.3552	99.3063	99.2567	99.2323	99.2647	99.2923
d ₁ =.1	μ	2.2347	2.2985	1.9746	1.5448	1.2855	1.1190	1.1220
D _{F-H}								
G	-E _{SCF}	brak	99.2309	99.2184	99.2064	99.2203	99.2365	99.2413
	-E _{kor}	zbież	0.0256	0.0283	0.0253	0.0243	0.0259	0.0266
	-E _{cał}	ności	99.2565	99.2467	99.2317	99.2446	99.2625	99.2679
	μ		1.5767	1.7485		1.5768	1.4890	1.4738
H	-E _{SCF}	99.3683	99.4021	99.3080	99.2239	99.2176	99.2708	99.3241
d=.1	-E _{kor}	0.0656	0.0806	0.0957	0.0918	0.0800	0.0595	0.0454
D _{F-H}	-E _{cał}	99.4339	99.4827	99.4037	99.3157	99.2976	99.3303	99.3695
	μ	2.1251	2.2015	1.8003	1.4147	1.3499	1.5725	1.8619
I	-E _{SCF}	99.2959	brak	99.2572	brak	99.2009	99.2295	brak
	-E _{kor}	0.0388	zbież	0.0510	zbież	0.0392	0.0429	zbież
	-E _{cał}	99.3347	ności	99.3083	ności	99.2400	99.2725	ności
	μ	2.1327		1.8992		1.3104	1.1488	
J	-E _{SCF}	99.2994	99.3292	brak	99.2227	99.2068		
	-E _{kor}	0.0387	0.0498	zbież	0.0598	0.0476	brak	zbieżności
	-E _{cał}	99.3381	99.3790	ności	99.2825	99.2485		
	μ	1.9616	1.8670		1.3627	1.1820		
K	-E _{SCF}	99.2988	99.3233	99.2694	99.2278	99.2010	99.2283	99.2744
	-E _{kor}	0.0383	0.0469	0.0556	0.0592	0.0451	0.0410	0.0382
	-E _{cał}	99.3371	99.3702	99.3250	99.2870	99.2461	99.2693	99.3126
	μ	2.0764	2.1032	1.8043	1.4248	1.2420	1.1618	1.2048
L	-E _{SCF}	99.3083	brak	99.2756	99.2259	99.2049	99.2278	brak
	-E _{kor}	0.0397	zbież	0.0601	0.0637	0.0534	0.0512	zbież
	-E _{cał}	99.3480	ności	99.3357	99.2896	99.2583	99.2790	ności
	μ	1.9430		1.6060	1.3499	1.2206	1.1868	
d[j.at.]		.2	.4	.6	.8	.6		
C	-E _{SCF}	99.3086	99.3071	99.3041	99.3019	H	99.3930	
$\chi^2_{ED}=.2$	-E _{kor}	0.0426	0.0420	0.0410	0.0402		0.0702	
	-E _{cał}	99.3512	99.3491	99.3451	99.3421		99.4633	
	μ	2.0634	1.1497	2.2187	2.2980		2.5995	



Rys.5.18. Zależność energii E_{SCF} cząsteczki HF od liczby funkcji dodatkowych oraz ich wykładnika. Przypadki C + L



Rys.5.19. Zależność energii całkowitej cząsteczki HF od liczby funkcji dodatkowych oraz wartości ich wykładnika.
Przypadki C ÷ L



Rys.5.20. Zależność momentu dipolowego cząsteczki HF od liczby funkcji dodatkowych oraz wartości ich wykładnika. Przypadki C ÷ L

Powiększenie bazy minimalnej STO-/4,4,3/G o jedną funkcję dodatkową 1s typu GTO, umieszczoną na osi cząsteczki po jednej lub drugiej stronie atomu fluoru /przypadek A lub B tab.5.19, rys.5.16, 5.17/, powoduje obniżenie energii E_{SCF} o .0375 j.at. a energii całkowitej o 0.0429 j.at. /przypadek B, $d=1.0, 1.2$ j.at./ Moment dipolowy cząsteczki zmienia się natomiast w bardzo szerokim zakresie od 1.9902 D do 1.3113 D, przy czym wartość równą lub bliską eksperymentalnej 1.82 D²⁶ uzyskuje się w pobliżu minimum energii E_{SCF} wyznaczonej dla odpowiedniego położenia funkcji dodatkowej i wartości jej wykładnika. Arbitralny wybór wykładnika i zmiana położenia funkcji dodatkowej nie zawsze prowadzi do poprawnego rezultatu /przypadek A i B, $\zeta = 1.0$ tab.5.19/. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że z jedną funkcją dodatkową otrzymuje się również mniej poprawne wartości momentu dipolowego /przypadek A $d = .3 D_{F-H} = .4, \mu = 1.3113 D$ /, niż w odpowiedniej bazie minimalnej/ $\mu = 1.3684 D$ /. Minimum energii całkowitej dla przypadków A i B pokrywa się z minimum energii E_{SCF} zaś poprawka korelacyjna jest o ok. 30% większa niż w bazie minimalnej.

Stosując większą liczbę funkcji dodatkowych /tab.5.20, rys.5.18, 5.19, 5.20/ otrzymano podobne wyniki jak w przypadkach stosowania jednej funkcji dodatkowej. Jednakże wyznaczone wartości momentu dipolowego bliskie wartości eksperymentalnej, nie odpowiadają na ogół minimum energii E_{SCF} , jak również znacznie szerszy jest zakres wartości wyznaczanego momentu dipolowego /2.2980 - 1.1190 D/. Jakkolwiek stosowanie większej liczby funkcji dodatkowych pozwala na dalsze obniżenie energii E_{SCF} , przede wszystkim istotny jest wybór położenia i odległości

tych funkcji względem atomu fluoru /przypadki C,D,G oraz I,J,K/.

W przypadku H jako funkcje dodatkowe stosowano zbiór orbitali 1s, 2s i 2p typu GTO z ustalonym wykładnikiem $\zeta_{1s}=1.19$. Otrzymane wyniki energii wydają się być poprawniejsze w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla przypadku L. Charakter zmian momentu dipolowego i wartości energii E_{SCF} jest jednak w obu przypadkach podobny. Warto również podkreślić, że dla przypadku H otrzymuje się dla dwóch różnych wartości wykładnika poprawną wartość momentu dipolowego.

W tabeli 5.21 zestawiono wartości Q_E i Q_μ zdefiniowane relacjami /39/ i /40/ obliczone dla każdego przypadku w minimum energii E_{SCF} oraz dla najbardziej poprawnej wartości momentu dipolowego. Z zestawienia tego wynika, że dla minimum energii E_{SCF} w każdym niemal przypadku, odchylenie wyznaczonego momentu dipolowego różni się mniej od wartości eksperymentalnej niż wartość momentu dipolowego obliczonego w bazie minimalnej bez funkcji dodatkowych. Niepokojącym jednak wydaje się fakt, że możliwe jest otrzymanie również złej wartości momentu dipolowego, mimo znacznego obniżenia energii E_{SCF} / przypadek F/.

W tab.5.22 zestawiono wyniki obliczeń otrzymane dla cząsteczki HF w różnych bazach, natomiast w tab.5.23 podano czasy obliczeń całek atomowych oraz czasy transformacji całek atomowych do molekularnych w bazach minimalnych oraz bazach minimalnych powiększonych o funkcje dodatkowe 1s typu GTO.

Tab.5.21. Wartości Q_E i Q_μ wyznaczone dla cząsteczki HF, w minimum energii E_{SCF} oraz dla najbardziej poprawnych wartości momentu dipolowego.

Przyp.	ζ FD	Minimum E_{SCF}	ζ FD	Najlepszy moment dipolowy
A	Q_E	.8580		.8632
d=.0	Q_μ	.2 11.3352	.1	6.8846
B	Q_E	.8440		.8608
d=1.2	Q_μ	.2 7.5769	.4	2.0989
C	Q_E	.7629		.8168
d=.2	Q_μ	.2 13.3736	.4	4.2473
D	Q_E	.8370	.1	.8438
d=.3 d ₁ =.1	Q_μ	3.0989		.9396
F	Q_E	.7601		.8154
d=.6 d ₁ =.1	Q_μ	.2 26.2912	.4	8.4945
G	Q_E	.8405		.0830
	Q_μ	.2 8.6099	.4	3.9286
H	Q_E	.6694		.7635
	Q_μ	.2 20.9615	.4	1.0824
I	Q_E	.7755		.8142
	Q_μ	.1 17.1813	.4	4.3516
J	Q_E	.7423		.7423
	Q_μ	.2 2.5824	.2	2.5824
K	Q_E	.7726	.4	.8020
	Q_μ	14.0879		.8626
L	Q_E	.7632		.7632
	Q_μ	.1 6.7582	.1	6.7582
Bez FD	Baza	STO-(4,4,3) G	STO- 4G	STO- 6G
	Q_E	.8881	.8025	.5715
	Q_μ	24.8132	20.5879	20.3516

Tab.5.22. Porównanie niektórych wyników uzyskanych dla cząsteczki HF

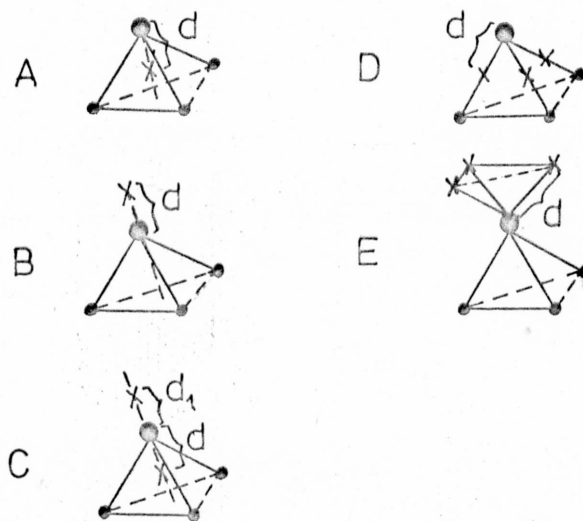
E_{SCF}	$E_{cał}$	μ	Baza	Lit.
	-100.2791		(841/41)	[73]
-98.5729		1.41	STO-3G	[26]
-99.1899	-99.2078	1.37	STO-/4,4,3/G	niniejsza
-99.2695	-99.2872	1.45	STO-4G	
-99.5001	-99.5178	1.45	STO-6G	praca
-99.8861		2.28	4-31G	[26]
-100.0029		1.98	6-31G*	[26]
-100.072	-100.449		Granica Hartree-Focka + szacowana energia korelacji	[70]
$\mu_{eks}=1.82$ D				

Tab.5.23. Porównanie czasów obliczeń dla cząsteczki HF w bazach minimalnych STO-nG bez funkcji dodatkowych oraz z 1,2,3, lub 5 funkcjami dodatkowymi 1s typu GTO: t_1 czas obliczeń całek atomowych, t_2 czas transformacji całek

	Baza	t_1 [sek]	t_2 [sek]
1	GTO-6G	1346	32
2	STO-4G	260	32
3	STO-/4,4,3/G	125	32
4	3/ + 1 GTO	144	106
5	3/ + 2 GTO	168	224
6	3/ + 3 GTO	191	437
7	3/ + 4 GTO	224	703
8	3/ + 5 GTO	259	1189

5.5. Obliczenia dla cząsteczki amoniaku

Obliczenia te przeprowadzono dla odległości między atomem azotu i atomami wodoru $D_{N-H} = 1.912$ j.at., i kąta $HNH = 106.754^\circ$, przyjmując następujące wartości wykładników: dla wodoru $\zeta_{1s} = 1.23$, dla azotu $\zeta_{1s} = 6.7$, $\zeta_{2s} = 1.95$, $\zeta_{2p} = 1.95$. Wybrano minimalną bazę STO /funkcje 1s i 2s przybliżane były czterema GTO, funkcje 2p trzema GTO/ powiększoną o funkcje dodatkowe /rys.5.21/.

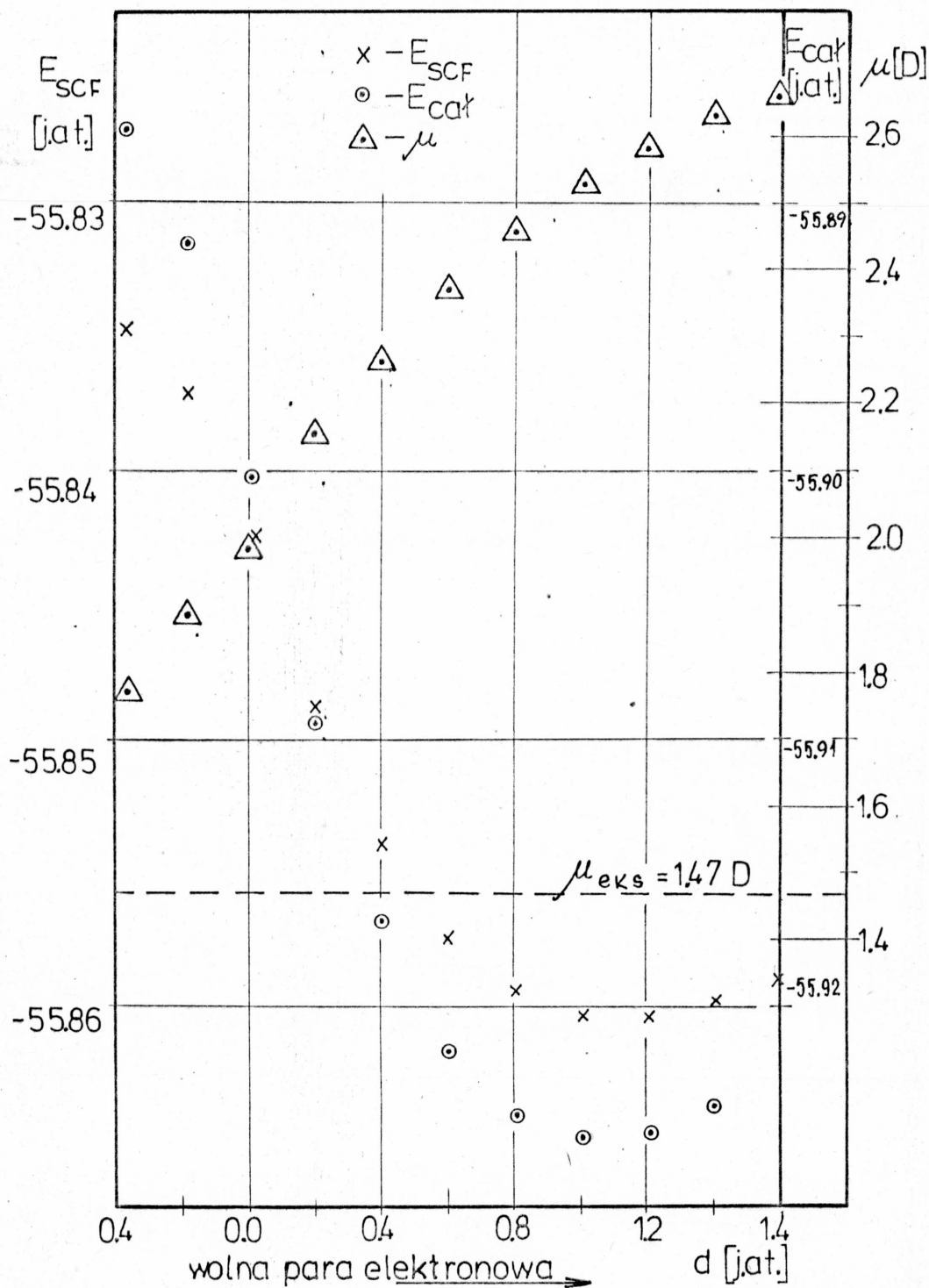


Rys.5.21. Rozmieszczenie funkcji dodatkowych w obliczeniach dla cząsteczki NH_3 : $\bullet$ - atom azotu, $\cdot$ - atom wodoru, x - funkcja dodatkowa, A - $d = 0, .189, .378$ j.at., B - $d = .2, .4, .6, .8, 1.0, 1.2, 1.4$ j.at., C - $d = .3, .6$ j.at., $d_1 = .378$ j.at., D - $d = .1, .3 D_{N-H}$, E - $d = .2, .4, .6$ j.at.

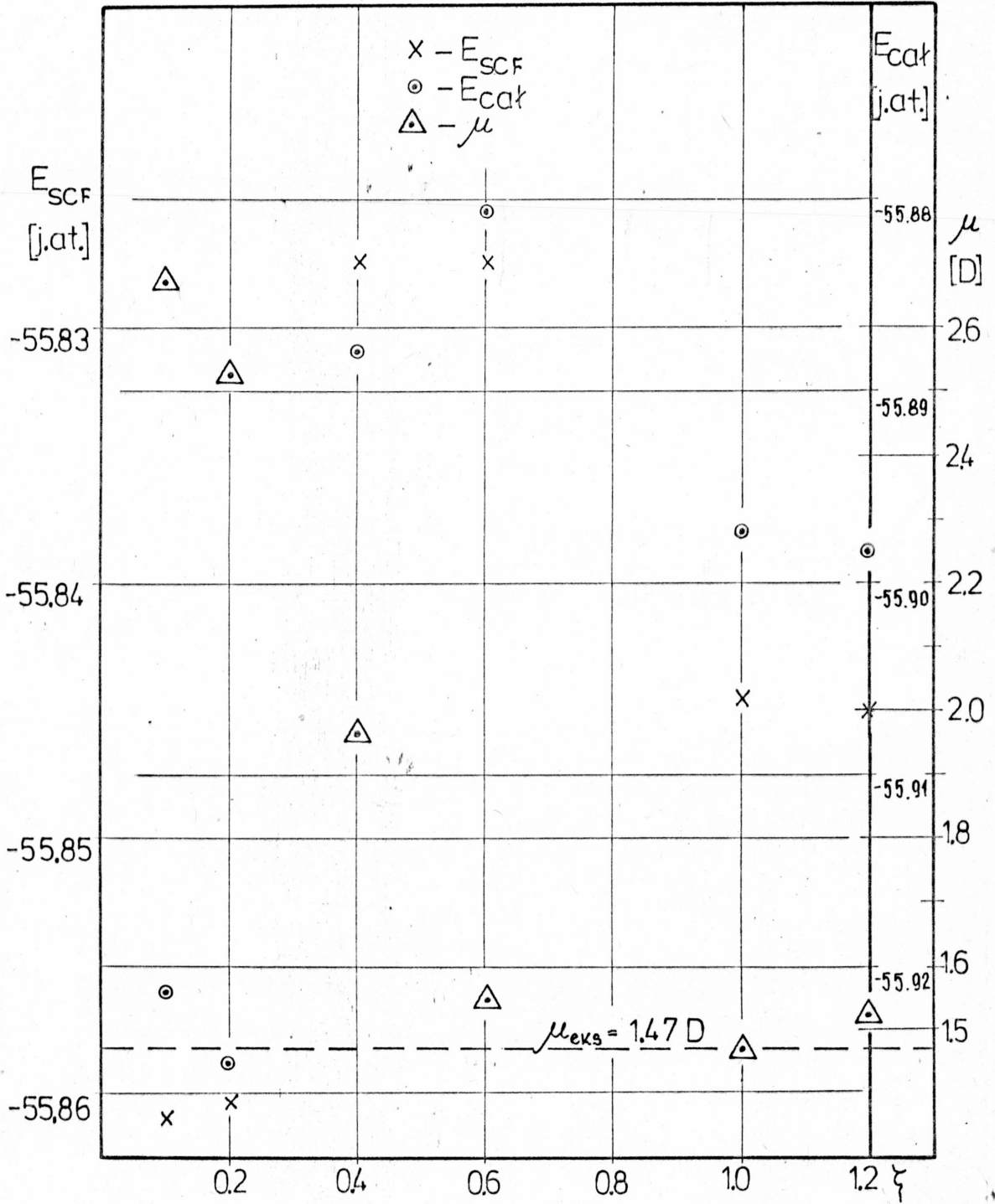
W przypadkach A i B jedną funkcję dodatkową 1s typu GTO umieszczano na prostej przechodzącej przez atom azotu i środek podstawy piramidy, po obydwu stronach atomu azotu. Uzyskano w ten sposób obniżenie energii E_{SCF} o 0.0386 j.at. /tab.5.24, rys.5.22/.

Tab. 5.24. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz momentu dipolowego μ cząsteczki NH_3 od położenia funkcji dodatkowej i wartości wykładnika. Baza minimalna /STO-4G dla funkcji 1s i 2s, STO-3G dla funkcji 2p/ powiększona o jedną funkcję dodatkową 1s typu GTO. Przypadek A i B

Przyp.	ξ FD	.1	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
d=A j.at.	-E _{SCF}	55.8346	55.8349	55.8251	55.8252	55.8260	55.8267	55.8270
	-E _{kor}	0.0508	0.0525	0.0547	0.0578	0.0557	0.0539	0.0530
	-E _{cał}	55.8854	55.8874	55.8832	55.8829	55.8817	55.8806	55.8800
	μ	1.9537	1.7712	1.7563	1.7658	1.7405	1.7424	1.7495
A d=.189 j.at.	-E _{SCF}	55.8378	55.8373	55.8260	55.8279	55.8278	55.8279	55.8281
	-E _{kor}	0.0521	0.0544	0.0502	0.0569	0.0566	0.0555	0.0548
	-E _{cał}	55.8899	55.8917	55.8762	55.8849	55.8845	55.8834	55.8829
	μ	2.0569	1.8961	1.7757	1.8206	1.7820	1.7706	1.7692
A d=.0	-E _{SCF}	55.8418	55.8426	55.8250	55.8317	55.8310	55.8301	55.8297
	-E _{kor}	0.0539	0.0577	0.0486	0.0561	0.0576	0.0572	0.0567
	-E _{cał}	55.8957	55.9003	55.8737	55.8879	55.8886	55.8873	55.8864
	μ	2.1637	1.9852	1.7589	1.8936	1.8477	1.8194	1.8048
B d=.2 j.at.	-E _{SCF}	55.8464	55.8488	55.8249	55.8379	55.8378	55.8350	55.8329
	-E _{kor}	0.0554	0.0607	0.0535	0.0543	0.0579	0.0585	0.0584
	-E _{cał}	55.9018	55.9095	55.8765	55.8921	55.8956	55.8955	55.8913
	μ	2.2788	2.1518	1.7617	1.9263	1.9107	1.8746	1.8491
B d=1.0 j.at.	-E _{SCF}	55.8610	55.8604	55.8275	55.8273	brak	55.8445	55.8450
	-E _{kor}	0.0604	0.0648	0.0603	0.0533	zbież	0.0528	0.0533
	-E _{cał}	55.9214	55.9252	55.8879	55.8906	ności	55.8973	55.8983
	μ	2.6716	2.5270	1.9618	1.5446		1.4696	1.5170
d [j.at.]		.4	.6	.8	1.2	1.4		
B =.2	-E _{SCF}	55.8540	55.8576	55.8596	55.8605	55.8600		
	-E _{kor}	0.0629	0.0642	0.0647	0.0644	0.0639		
	-E _{cał}	55.9170	55.9218	55.9243	55.9245	55.9239		
	μ	2.2693	2.3704	2.4557	2.5857	2.6326		



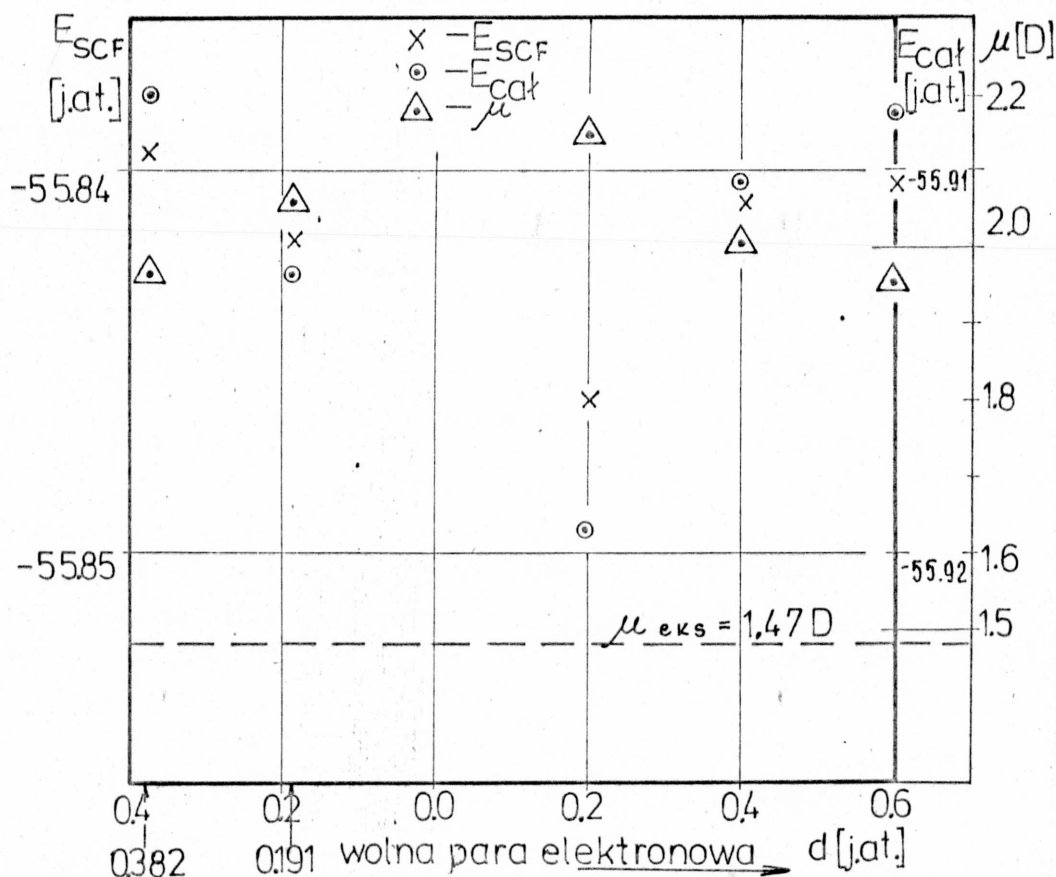
Rys.5.22. Zależność energii E_{SCF} , energii całkowitej E_{cal} oraz momentu dipolowego cząsteczki NH_3 od położenia funkcji dodatkowej. Przypadek A i B



Rys.5.23. Zależność energii E_{SCF} , energii całkowitej E_{cal} oraz momentu dipolowego cząsteczki NH_3 od wartości wykładnika funkcji dodatkowej. Przypadek B

Tab.5.25. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz momentu dipolowego μ cząsteczki NH_3 od położenia funkcji dodatkowych i wartości ich wykładników. Baza minimalna /STO-4G dla funkcji 1s i 2s, STO-3G dla funkcji 2p/ powiększona o dwie lub trzy funkcje dodatkowe 1s typu GTO. Przypadki C + E

Przyp.	ξ_{FD}	.1	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
C $d_1=.3$ j.at.	$-E_{SCF}$	55.9004	55.8919	55.8325	55.8440	55.8711	brak zbieżności	
	$-E_{kor}$	0.0713	0.0759	0.0662	0.0631	0.0591		
	$-E_{cał}$	55.9717	55.9678	55.8987	55.9070	55.9302		
	μ	2.2323	2.1095	1.7997	1.8363	1.9143		
C $d_1=.6$ j.at.	$-E_{SCF}$	55.8989	55.8893	55.8328	55.8428	55.8734	55.8815	55.8720
	$-E_{kor}$	0.0706	0.0747	0.0669	0.0626	0.0596	0.0612	0.0641
	$-E_{cał}$	55.9695	55.9640	55.8997	55.9054	55.9329	55.9427	55.9361
	μ	2.3675	2.2729	1.8513	1.5726	1.5247	1.6107	1.7078
D $d=.3$ D_{N-H}	$-E_{SCF}$	55.8429	55.8396	55.8264	brak zbieżności		55.8288	55.8308
	$-E_{kor}$	0.0613	0.0686	0.0565			0.0702	0.0710
	$-E_{cał}$	55.9042	55.9082	55.8829			55.8989	55.9018
	μ	2.1235	1.9665	1.7031			1.6907	1.6369
D $d=.1$ D_{N-H}	$-E_{SCF}$	brak	55.8418	55.8281	55.8400	55.8375	55.8310	55.8288
	$-E_{kor}$	zbież	0.0710	0.0580	0.0622	0.0631	0.0654	0.0671
	$-E_{cał}$	ności	55.9128	55.8861	55.9022	55.9006	55.8964	55.8958
	μ		2.0567	1.6628	1.8529	1.9386	1.8941	1.7821
E $d=.2$ j.at.	$-E_{SCF}$	brak	55.8460	55.8297	55.8556	55.8656	55.8546	55.8407
	$-E_{kor}$	zbież	0.0734	0.0632	0.0656	0.0605	0.0583	0.0599
	$-E_{cał}$	ności	55.9195	55.8929	55.9213	55.9261	55.9128	55.9007
	μ		2.1485	1.5865	1.7692	1.9416	2.0294	1.9768
E $d=.4$ j.at.	$-E_{SCF}$	55.8445	55.8408	55.8266	55.8344	55.8361	55.8324	55.8293
	$-E_{kor}$	0.0617	0.0695	0.0620	0.0662	0.0640	0.0625	0.0625
	$-E_{cał}$	55.9061	55.9103	55.8886	55.9006	55.9000	55.8950	55.8918
	μ	2.1727	2.0072	1.7371	1.8883	1.9516	1.9292	1.8561
E $d=.6$ j.at.	$-E_{SCF}$	55.8433	55.8403	55.8261	55.8281	55.8306	55.8299	55.8285
	$-E_{kor}$	0.0610	0.0682	0.0641	0.0670	0.0669	0.0654	0.0642
	$-E_{cał}$	55.9043	55.9084	55.8902	55.8951	55.8975	55.8952	55.8927
	μ	2.1195	1.9561	1.7631	1.8383	1.8507	1.7479	1.8023



Rys.5.24. Zależność energii E_{SCF} , energii całkowitej E_{cal} oraz momentu dipolowego cząsteczki NH_3 od położenia funkcji dodatkowych. Przypadek D i E

natomiast energii całkowitej 0.0545 j.at. w porównaniu z wartościami uzyskanymi w bazie STO-4,4,3/G bez funkcji dodatkowej. Wartości momentu dipolowego natomiast obliczone dla tych przypadków, tym bardziej odbiegają od wartości eksperymentalnej 1.47 D²⁶ im bliżej minimum energii E_{SCF} /rys.5.22/. Eksperymentalną wartość momentu dipolowego uzyskano tylko w jednym przypadku /przypadek B, $d=1.0$ j.at., $\zeta = 1.0$ /, jednak przy wartości energii E_{SCF} odległej od minimum /rys.5.23./.

Stosując dwie funkcje dodatkowe /przypadek C/ uzyskano w badanym zakresie wartości wykładników najniższe wartości energii E_{SCF} oraz energii całkowitej $E_{cał}$, przy czym moment dipolowy osiąga wartość najbliższą wartości eksperymentalnej również nie w minimum energii E_{SCF} lecz w znacznej od niego odległości. Obliczenia w bazie minimalnej, powiększonej o trzy funkcje dodatkowe, prowadzą także do analogicznych rezultatów /przypadek D i E, tab.5.25, rys.5.24/. Obliczone wartości Q_E i Q_μ /tab.5.26/ w punktach odpowiadających minimum energii E_{SCF} i w punktach, w których otrzymano najbardziej poprawne wartości momentu dipolowego, również potwierdzają tę obserwację.

Tab.5.26. Wartości Q_E i Q_μ wyznaczone dla cząsteczki NH_3 , w minimum energii E_{SCF} oraz dla najbardziej poprawnych wartości momentu dipolowego

Przyp.	ζ FD	Minimum energii E_{SCF}	ζ FD	Najlepszy moment dipolowy
A d=.0	Q_E Q_μ	.2	.4	.7132 19.6531
B d=1.0	Q_E Q_μ	.1	1.0	.6785 0.0272
C d ₁ =.6	Q_E Q_μ	.1	.4	.6993 9.5714
D d=.3	Q_E Q_μ	.1	1.2	.7029 11.3537
E d=.2	Q_E Q_μ	.8	.4	.7048 7.9252
Bez FD	Baza	STO-/4,4,3/G	STO-4G	STO-6G
	Q_E	.7178	.6698	.4235
	Q_μ	19.3876	22.3129	21.9728

Tab.5.27. Porównanie niektórych wyników uzyskanych dla cząsteczki NH_3

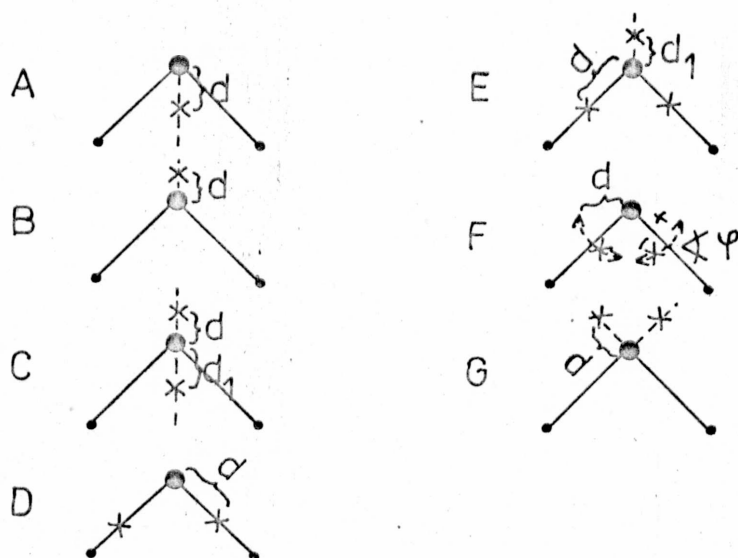
E_{SCF}	$E_{\text{cał}}$	μ	Baza	Lit.
-55.4554		1.66	STO-3G	[26]
-55.8224	-55.8700	1.755	STO-/4,4,3/G	niniejsza
-55.8494	-55.8972	1.798	STO-4G	
-55.9879	-56.0358	1.793	STO-6G	praca
-56.1027		2.28	4-31G	[26]
-56.1840		1.93	6-31G*	[26]
-56.226	-56.560		Granica Hartree-Focka + szacowana energia korelacji	[70]
	$\mu_{\text{eks}} =$	1.47 D		[26]

Tab.5.28. Porównanie czasów obliczeń dla cząsteczki NH_3 w bazach minimalnych STO-nG bez funkcji dodatkowych oraz z 1,2 lub 3 funkcjami dodatkowymi 1s typu GTO: t_1 czas obliczeń całek atomowych, t_2 czas transformacji całek

	Baza	t_1 [sek]	t_2 [sek]
1	STO-6G	2920	223
2	STO-4G	575	223
3	STO-/4,4,3/G	385	223
4	3/ + 1 GTO	436	411
5	3/ + 2 GTO	500	699
6	3/ + 3 GTO	596	1195

5.6. Obliczenia dla cząsteczki wody

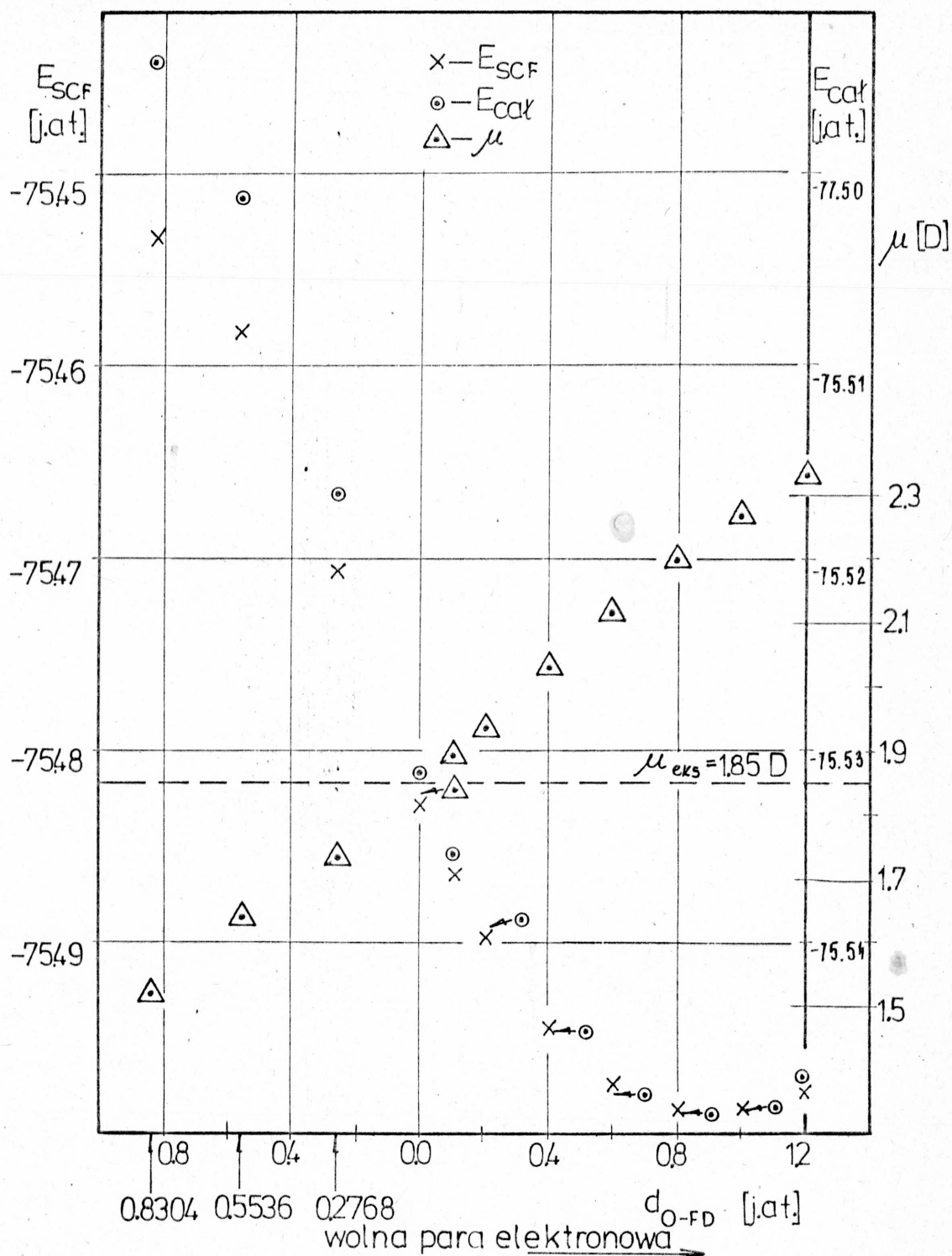
Obliczenia dla cząsteczki H_2O przeprowadzono przyjmując, że odległość między atomem tlenu i atomami wodoru $D_{O-H} = 1.808$ j.at. zaś kąt $HOH = 104.5^\circ$ oraz wybierając następujące wartości wykładników: dla wodoru $\zeta_{1s} = 1.19$, dla tlenu $\zeta_{1s} = 7.7, \zeta_{2s} = 2.275, \zeta_{2p} = 2.275$. Ponadto zastosowano minimalną bazę STO /funkcje 1s i 2s przybliżane były czterema GTO, funkcje 2p trzema GTO/ powiększoną o funkcje dodatkowe /rys.5.25/.



Rys.5.25. Rozmieszczenie funkcji dodatkowych w obliczeniach dla cząsteczki H_2O : $\odot$ - atom tlenu, $\bullet$ - atom wodoru, x - funkcja dodatkowa, A - $d = .0, .25, .5, .75$ wysokości trójkąta HOH, B - $d = .1, .2, .4, .6, .8, 1.0, 1.2$ j.at., C - $d = .6$ j.at., $d_1 = .25$ wys. trójkąta HOH, D - $d = .1, .3, .5$ D_{O-H} , E - $d = .1$ D_{O-H} , $d_1 = .6$ j.at. F - $d = .1$ D_{O-H} , $\varphi = -10^\circ, +10^\circ, +20^\circ$, G - $d = .2, .4, .6, 1.0, 1.2, 1.4$ j.at. w płaszczyźnie cząsteczki oraz $d = .2, .4, .6, 1.0$ j.at. dla przypadku gdy płaszczyzna FD-O-FD jest prostopadła do płaszczyzny cząsteczki.

Tab.5.29. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz momentu dipolowego μ cząsteczki H_2O od położenia funkcji dodatkowej i wartości wykładnika. Baza minimalna /STO-4G dla funkcji 1s i 2s, STO-3G dla funkcji 2p/ powiększona o jedną funkcję dodatkową 1s typu GTO. Przypadki A i B

Przyp.		ζ_{FD}	.1	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
A d=.75	- E_{SCF}	brak		75.4535	75.4501	75.4485	75.4454	75.4447	75.4429
	- E_{kor}	zbież		0.0408	0.0420	0.0432	0.0437	0.0434	0.0431
	- $E_{cał}$	ności		75.4943	75.4920	75.4917	75.4891	75.4880	75.4859
	μ			1.5157	1.4663	1.4585	1.4539	1.4657	1.4756
A d=.5	- E_{SCF}		75.4641	75.4583	75.4470	75.4467	75.4452	75.4445	75.4445
	- E_{kor}		0.0407	0.0429	0.0412	0.0421	0.0442	0.0445	0.0438
	- $E_{cał}$		75.5047	75.5012	75.4882	75.4889	75.4894	75.4890	75.4883
	μ		1.8468	1.6367	1.5096	1.5118	1.4810	1.4747	1.4831
A d=.25	- E_{SCF}	brak		75.4707	75.4505	75.4465	75.4495	75.4495	75.4494
	- E_{kor}	zbież		0.0459	0.0431	0.0401	0.0468	0.0479	0.0470
	- $E_{cał}$	ności		75.5166	75.4936	75.4866	75.4964	75.4974	75.4965
	μ			1.7287	1.4919	1.5652	1.5384	1.5089	1.5021
A d=.0	- E_{SCF}		75.4792	75.4827	75.4601	75.4484	75.4604	75.4582	75.4559
	- E_{kor}		0.0434	0.0484	0.0488	0.0374	0.0475	0.0492	0.0490
	- $E_{cał}$		75.5225	75.5312	75.5089	75.4858	75.5080	75.5074	75.5049
	μ		2.0467	1.8403	1.5191	1.5723	1.6115	1.5714	1.5519
B d=.1 j.at.	- E_{SCF}	brak		75.4865	75.4626	75.4486	75.4665	75.4636	75.4602
	- E_{kor}	zbież		0.0491	0.0505	0.0371	0.0470	0.0493	0.0494
	- $E_{cał}$	ności		75.5356	75.5131	75.4857	75.5135	75.5123	75.5095
	μ			1.8957	1.5630	1.5308	1.6120	1.5888	1.5708
B d=1.0 j.at.	- E_{SCF}		75.4945	75.4988	75.4640	75.4440	75.4443	75.4501	75.4543
	- E_{kor}		0.0461	0.0497	0.0483	0.0444	0.0421	0.0414	0.0411
	- $E_{cał}$		75.5406	75.5486	75.5123	75.4884	75.4865	75.4915	75.4955
	μ		2.3619	2.2682	1.9416	1.6016	1.4035	1.3363	1.3316
d [j.at.]				.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
$\zeta_{FD}=.2$ B	- E_{SCF}		75.4897	75.4945	75.4974	75.4987	75.4988	75.4979	
	- E_{kor}		0.0496	0.0519	0.0503	0.0501	0.0497	0.0492	
	- $E_{cał}$		75.5393	75.5447	75.5478	75.5489	75.5486	75.5471	
	μ		1.9344	2.0288	2.1183	2.1990	2.2682	2.3257	



Rys.5.26. Zależność energii E_{SCF} , energii całkowitej E_{cal} oraz momentu dipolowego μ cząsteczki H_2O od położenia funkcji dodatkowej. Przypadek A i B

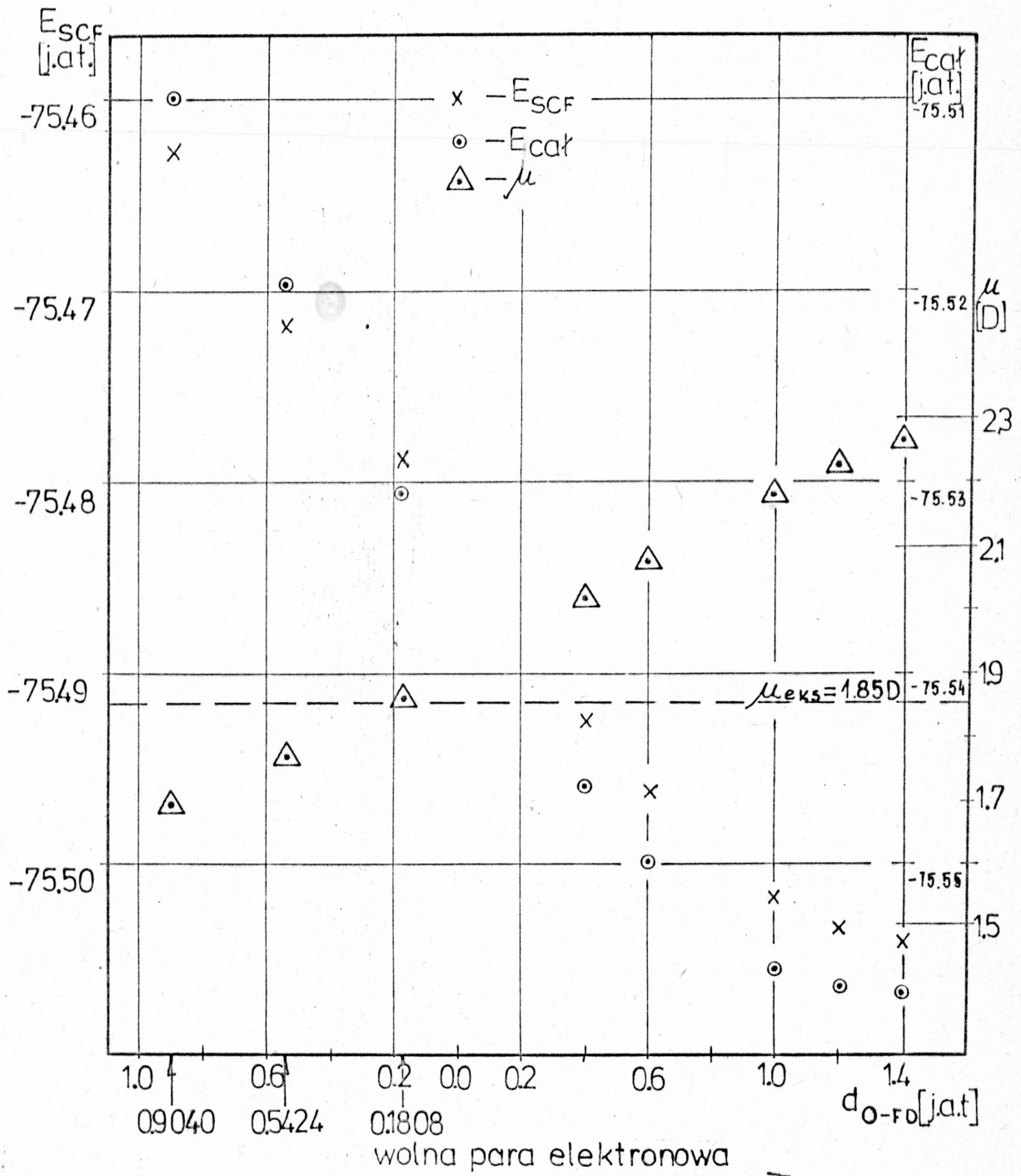
Tab.5.30. Zależność energii E_{SCF} , energii korelacji E_{kor} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz momentu dipolowego μ cząsteczki H_2O od liczby funkcji dodatkowych, ich położenia oraz od wartości ich wykładników. Baza minimalna /STO-4G dla funkcji 1s i 2s, STO-3G dla funkcji 2p/ powiększona o 2 lub 3 funkcje dodatkowe 1s typu GT0.
Przypadki C ÷ G

Przyp.	ζ_{FD}	.1	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
C	- E_{SCF}	75.5119	75.5136	75.4701	75.4480	75.4696	75.4871	75.4962
	- E_{kor}	0.0508	0.0545	0.0555	0.0461	0.0524	0.0525	0.0504
	- $E_{cał}$	75.5628	75.5681	75.5255	75.4941	75.5221	75.5398	75.5466
	μ	2.3235	2.2227	1.8533	1.5108	1.3109	1.3022	1.3789
D	- E_{SCF}	75.4655	75.4627	75.4474	75.4442	75.4473	75.4496	75.4509
d=.5	- E_{kor}	0.0433	0.0473	0.0429	0.0418	0.0451	0.0477	0.0490
D _{O-H}	- $E_{cał}$	75.5088	75.5100	75.4903	75.4860	75.4924	75.4972	75.4999
	μ	1.8712	1.6898	1.4960	1.4923	1.4956	1.4707	1.4574
D	- E_{SCF}	75.4716	75.4702	75.4507	75.4442	75.4465	75.4477	75.4484
d=.3	- E_{kor}	0.0444	0.0495	0.0461	0.0416	0.0465	0.0498	0.0509
D _{O-H}	- $E_{cał}$	75.5200	75.5197	75.4968	75.4858	75.4931	75.4974	75.4993
	μ	1.9623	1.7677	1.4680	1.5307	1.5366	1.5035	1.4718
D	- E_{SCF}	75.4776	75.4789	75.4569	75.4492	75.4601	brak	75.4560
d=.1	- E_{kor}	0.0455	0.0517	0.0510	0.0415	0.0510	zbież	0.0509
D _{O-H}	- $E_{cał}$	75.5231	75.5306	75.5078	75.4907	75.5111	ności	75.5069
	μ	2.0547	1.8575	1.4548	1.5244	1.5936		1.6311
E	- E_{SCF}	75.5117	75.6697			75.4774		
	- E_{kor}	0.0536	0.0576	brak	zbieżności	0.0567	brak	zbieżności
	- $E_{cał}$	75.5654	75.7272			75.5341		
	μ	2.3844	2.2596			1.3607		
F	- E_{SCF}	75.4770	75.4778	75.4559	75.4490	75.4584	75.4574	75.4543
$\varphi=-10^\circ$	- E_{kor}	0.0454	0.0515	0.0502	0.0418	0.0510	0.0518	0.0513
	- $E_{cał}$	75.5224	75.5293	75.5061	75.4908	75.5094	75.5091	75.5056
	μ	2.0443	1.8472	1.4503	1.5310	1.5912	1.6154	1.6087
F	- E_{SCF}	75.4783	75.4801	75.4580	75.4495	75.4622	brak	75.4583
$\varphi=+10^\circ$	- E_{kor}	0.0456	0.0518	0.0518	0.0413	0.0510	zbież	0.0505
	- $E_{cał}$	75.5239	75.5320	75.5098	75.4908	75.5132	ności	75.5088
	μ	2.0645	1.7218	1.4551	1.5161	1.5941		1.6539
F	- E_{SCF}	75.4791	75.4814	75.4592	75.4499	75.4648	brak	75.4616
$\varphi=+20^\circ$	- E_{kor}	0.0457	0.0521	0.0527	0.0412	0.0511	zbież	0.0501
	- $E_{cał}$	75.5248	75.5335	75.5119	75.4910	75.5159	ności	75.5117
	μ	2.0772	1.8824	1.4574	1.5024	1.5920		1.6857

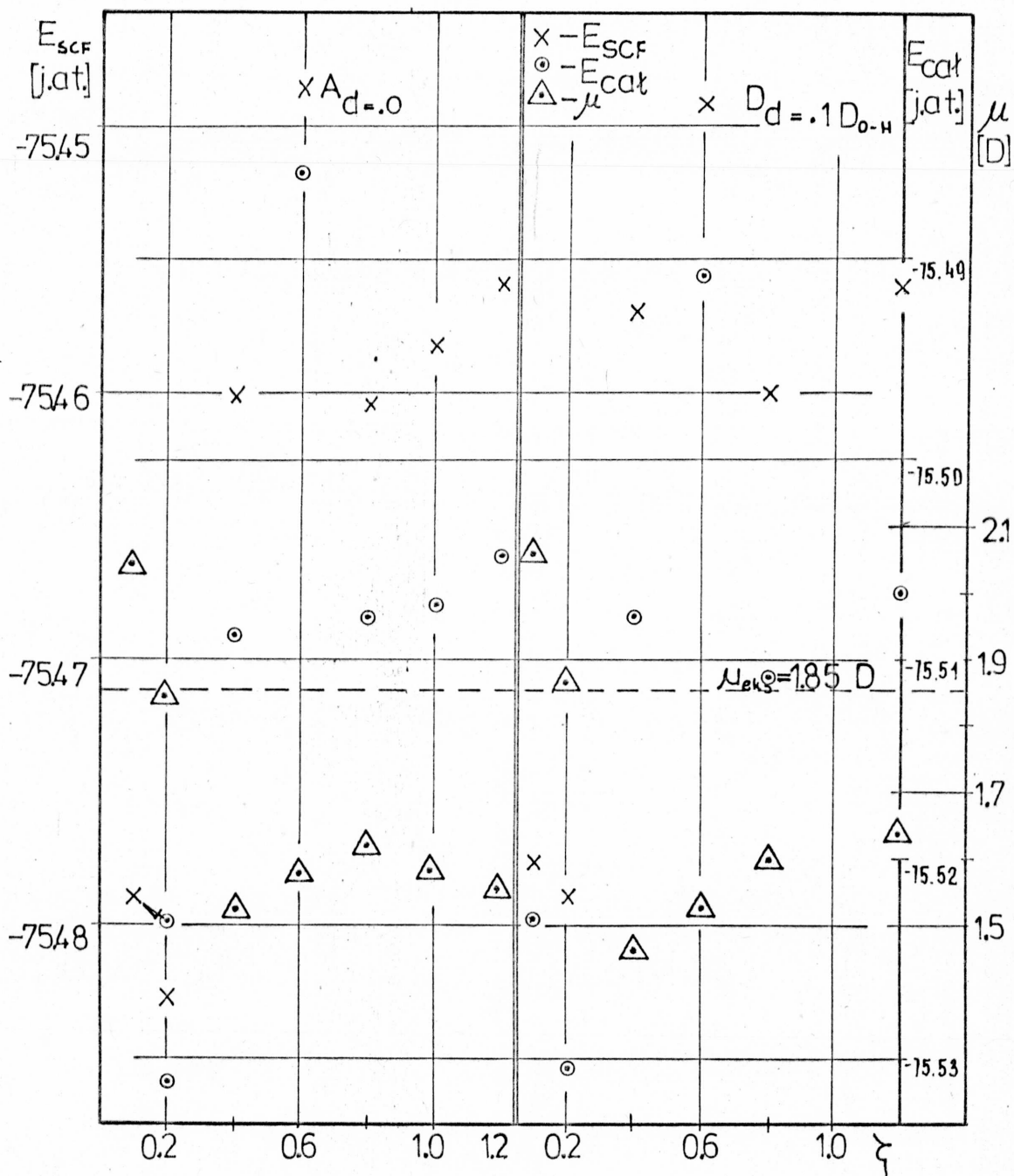
Tab.5.30. c.d.

Przyp. ζ_{FD}	.1	.2	.4	.6	.8	1.0	1.2
-E _{SCF}	75.4834	brak	75.4642	75.4523	75.4831	75.4899	75.4857
G -E _{kor}	0.0464	zbież	0.0567	0.0420	0.0520	0.0523	0.0498
d=.2 -E _{cał}	75.5298	ności	75.5209	75.4943	75.5351	75.5422	75.5355
j.at. μ	2.1491		1.5100	1.3913	1.5175	1.6240	1.7154
-E _{SCF}	75.4861	75.4923	75.4676	75.4500	75.4867	75.5004	75.4982
G -E _{kor}	0.0467	0.0537	0.0583	0.0462	0.0493	0.0525	0.0516
d=.4 -E _{cał}	75.5328	75.5460	75.5259	75.4963	75.5360	75.5529	75.5498
j.at. μ	2.1942	2.0172	1.5574	1.3342	1.4408	1.5534	1.6379
-E _{SCF}	75.4885	75.4961	75.4707	75.4492	75.4732	brak	75.5018
G -E _{kor}	0.0470	0.0539	0.0587	0.0512	0.0463	zbież	0.0501
d=.6 -E _{cał}	75.5355	75.5500	75.5294	75.5004	75.5195	ności	75.5519
j.at. μ	2.2392	2.0788	1.6266	1.3456	1.3202		1.5481
d[j.at.]	1.0	1.2	1.4				
-E _{SCF}	75.5017	75.5034	75.5042				
G -E _{kor}	0.0536	0.0532	0.0527				
ζ_{FD} =.2 -E _{cał}	75.5553	75.5566	75.5568				
μ	2.1822	1.2254	2.2610				
-E _{SCF}	75.5647	75.5698	75.4912	75.4454	75.4917	75.5307	75.5400
G* -E _{kor}	0.0676	0.0763	0.0776	0.0553	0.0500	0.0515	0.0548
d=.4 -E _{cał}	75.6324	75.6461	75.5688	75.5007	75.5417	75.5822	75.5948
j.at. μ	2.5870	2.4633	1.9410	1.4868	1.3360	1.3249	1.3926
d[j.at.]	.2	.6	1.0				
-E _{SCF}	75.5648	75.5641	75.5608				
G* -E _{kor}	0.0676	0.0675	0.0669				
ζ_{FD} =.1 -E _{cał}	75.6323	75.6316	75.6277				
μ	2.5067	2.6591	2.7772				

* płaszczyzna FD-O-FD prostopadła do płaszczyzny H-O-H



Rys.2.27. Zależność energii E_{SCF} , energii całkowitej E_{cal} oraz momentu dipolowego μ cząsteczki H_2O od położenia funkcji dodatkowych. Przypadek D i G



Rys.5.28. Zależność energii E_{SCF} , energii całkowitej E_{cal} oraz momentu dipolowego μ cząsteczki H_2O od wartości wykładników funkcji dodatkowych. Przypadek A i B oraz D i G

Powiększenie bazy minimalnej o 1,2 lub 3 funkcje dodatkowe 1s typu GTO prowadzi do innych rezultatów niż uzyskane w obliczeniach dla cząsteczek HF i NH_3 . Obliczone bowiem wartości Q_E i Q_μ w większości przypadków pokrywają się, tzn. najbardziej poprawny moment dipolowy otrzymuje się w punktach w których energia E_{SCF} osiąga minimum /tab.5.31, rys.5.28/. Przy ustalonej jednak wartości wykładnika funkcji dodatkowej, zmiana jej położenia prowadzi do analogicznych rezultatów jak dla cząsteczek HF i NH_3 /tab.5.29, 5.31, rys.5.26, 5.27/. Również powiększenie bazy minimalnej o dwie funkcje dodatkowe prowadzi do podobnych rezultatów.

Należy podkreślić, że umieszczenie dwóch funkcji dodatkowych w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki w obszarze wolnej pary elektronowej, pozwala uzyskać dwukrotnie większe obniżenie energii E_{SCF} /.1274 j.at./ niż wówczas, gdy funkcje te usytuowane są w płaszczyźnie cząsteczki /.0618 j.at./. Również poprawka korelacyjna w pierwszym przypadku jest o około 20% większa, jednakże wartości momentu dipolowego, związane z najniższymi wartościami energii E_{SCF} , odbiegają znacznie od wyników eksperymentalnych. Zmieniając wykładniki funkcji dodatkowych /przypadek G^* / można otrzymać poprawną wartość momentu dipolowego lecz energia E_{SCF} jest wówczas wyższa od minimalnej o około .08 j.at.

Zmiany energii całkowitej $E_{\text{cał}}$ we wszystkich przypadkach odpowiadają zmianom energii E_{SCF} jak również minima tych energii pokrywają się.

Tab.5.31. Wartości Q_E i Q_μ wyznaczone dla cząsteczki H_2O w minimum energii E_{SCF} oraz dla najbardziej poprawnych wartości momentu dipolowego

Przypadek	{ FD		Minimum energii E_{SCF}	{ FD	Najlepszy moment dipolowy
A	Q_E		.7694		.7694
d=.0	Q_μ	.2	.5243	.2	.5243
B	Q_E		.7483		.7940
d=1.0	Q_μ	.2	22.6054	.4	4.9513
C	Q_E		.7288		.7860
	Q_μ	.2	20.1459	.4	.1784
D	Q_E		.7744		.7744
d=.1	Q_μ	.2	.4054	.2	.4054
F	Q_E		.7712		.7712
$\varphi = +20^\circ$	Q_μ	.2	1.7514	.2	1.7514
G	Q_E		.7518		.7518
d=.6	Q_μ	.2	12.3676	.2	12.3676
G *	Q_E		.6551		.7583
d=.4	Q_μ	.2	33.1514	.4	4.9211
Bez FD	Baza	STO-/4,4,3/G	STO-4G	STO-6G	
	Q_E	.8224	.7581	.5211	
	Q_μ	18.4865	14.3243	14.2162	

Tab.5.32. Porównanie niektórych wyników uzyskanych dla cząsteczki H_2O

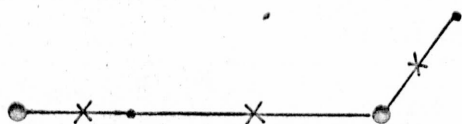
E_{SCF}	$E_{cał}$	μ	Baza	Lit.
-74.9659		1.78	STO-3G	[26]
-75.4424	-75.4792	1.508	STO-/4,4,3/G	niniejsza
-75.4913	-75.5280	1.585	STO-4G	
-75.6716	-75.7084	1.587	STO-6G	praca
-75.9032		2.61	4-31G	[26]
-76.0105		2.22	6-31G*	[26]
	-76.2837		(841/41)	[73]
-76.068	-76.433		Granica Hartree- Focka + szacowana energia korelacji	[70]
		$\mu_{eks} = 1.85 D$		[26]

Tab.5.33. Porównanie czasów obliczeń dla cząsteczki H_2O w bazach minimalnych STO-nG bez funkcji dodatkowych oraz z 1,2 lub 3 funkcjami dodatkowymi 1s typu GTO: t_1 czas obliczeń całek atomowych, t_2 czas transformacji całek

	Baza	t_1 [sek]	t_2 [sek]
1	STO-6G	1905	109
2	STO-4G	377	109
3	STO-/4,4,3/G	218	109
4	3/ + 1 GTO	253	223
5	3/ + 2 GTO	290	410
6	3/ + 3 GTO	335	696

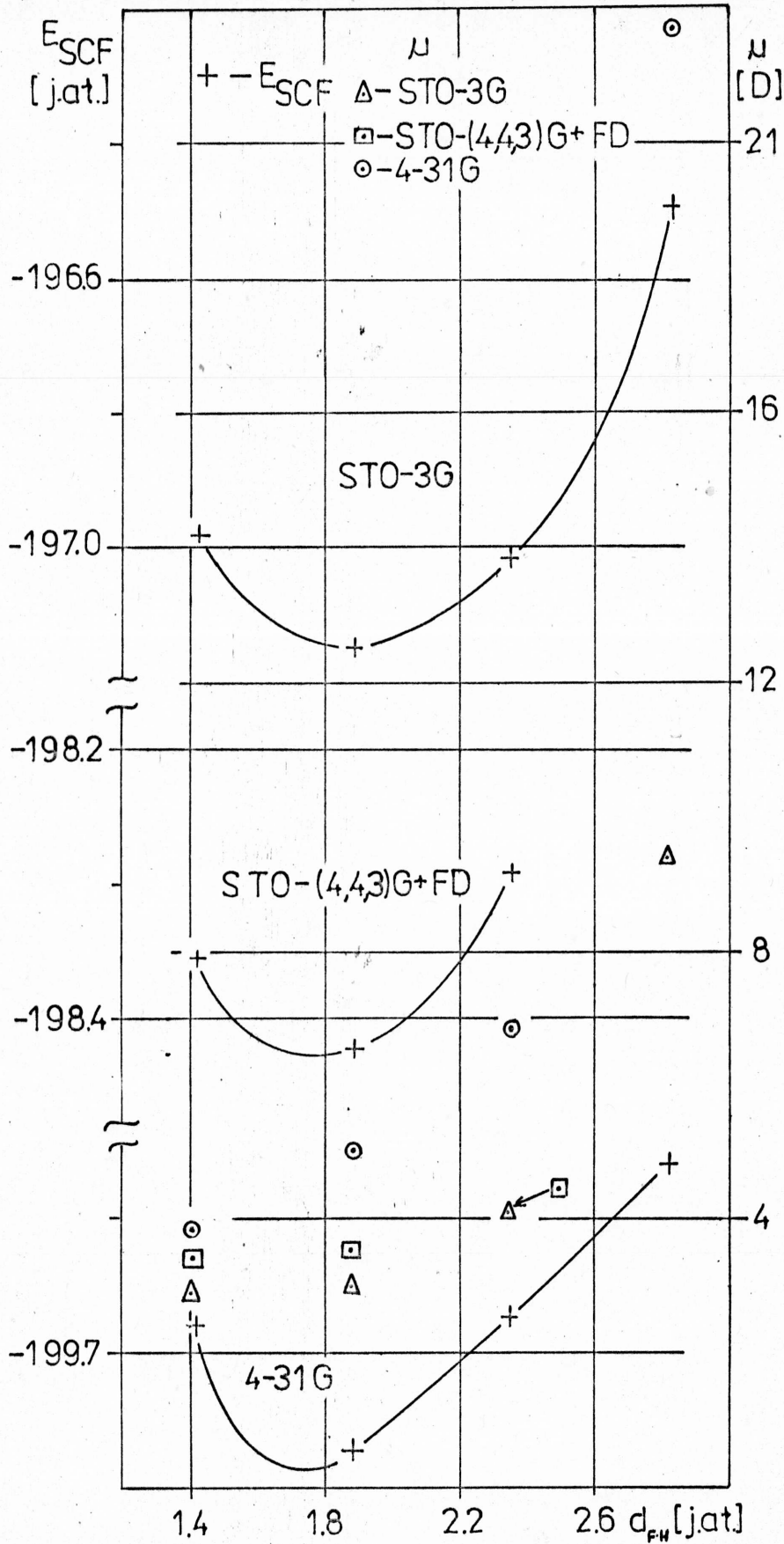
5.7. Obliczenia dla dimeru fluorowodoru

Badania struktury elektronowej dimeru fluorowodoru $\text{HF}/_2$ przeprowadzono dla $D_{\text{F-F}} = 4.711$ j.at., kąta $\text{F-F-H} = 120^\circ$, przyjmując wartości wykładników jak dla cząsteczki fluorowodoru. W obliczeniach stosowano bazę minimalną STO /funkcje 1s i 2s przybliżane były czterema GTO, funkcje 2p trzema GTO /powiększoną o funkcje dodatkowe 1s typu GTO z wykładnikami $\zeta_{\text{FD}} = .2$ /rys.5.29/.



Rys.5.29. Rozmieszczenie funkcji dodatkowych w obliczeniach dla dimeru HF: $\bullet$ - atom fluoru, $\cdot$ - atom wodoru, x - funkcje dodatkowe centrowane w połowie odległości między atomami fluoru i wodoru

Obliczenia wykonano zmieniając odległość $D_{\text{F-H}}$, jednocześnie dla obu atomów wodoru, podobnie jak w bazach STO-3G oraz 4-31G⁸⁴. Otrzymane wartości energii E_{SCF} /rys.5.30/ zawarte są między odpowiednimi wynikami uzyskanymi w bazie STO-3G i 4-31G, natomiast moment dipolowy dobrze zgadza się z obliczonym w bazie STO-3G oraz z wartością eksperymentalną⁸⁸ 2.99 D. Ze względu na długi czas obliczeń nie badano zależności energii i momentu dipolowego od liczby funkcji dodatkowych, wartości ich wykładników i ich położenia.



Rys.5.30. Zależność energii E_{SCF} oraz momentu dipolowego od odległości d_{F-H} dla dimeru HF_2

6. Dyskusja Wyników

Wyniki obliczeń struktury elektronowej wybranych układów $H_2, H_3^+, H_3, HF, NH_3, H_2O, /HF/_2$ przeprowadzonych w bazie minimalnej STO-4G lub STO-/4,4,3/G powiększonej o funkcje dodatkowe 1s należy rozpatrywać pod kilkoma aspektami. Po pierwsze, powstaje pytanie jaki jest wpływ typu funkcji dodatkowej, tzn. jak zmieniają się obliczane wielkości w zależności od tego, czy funkcją dodatkową jest funkcja STO-nG czy też GTO? Po drugie, jaka jest zależność energii E_{SCF} , energii całkowitej $E_{cał}$ oraz momentu dipolowego od wartości wykładnika funkcji dodatkowej? Po trzecie jak zmieniają się wspomniane wielkości ze wzrostem liczby funkcji dodatkowych? Po czwarte, jaki jest wpływ położenia funkcji dodatkowych? Należy również zwrócić uwagę na relacje występujące między obliczanymi wartościami energii E_{SCF} oraz $E_{cał}$ jak również E_{SCF} i momentem dipolowym.

Wpływ rodzaju funkcji dodatkowych na otrzymywane wyniki przebadano na przykładzie cząsteczki H_2 oraz jonu H_3^+ . W przypadku cząsteczki wodoru obliczenia wykonano z jedną lub dwoma /przypadek A, B i C/, natomiast w przypadku jonu H_3^+ , z trzema funkcjami dodatkowymi /przypadek A/. Jako funkcje dodatkowe stosowano orbitale GTO względnie STO-2 lub 3G o wykładnikach z przedziału $\langle .2, 2.0 \rangle$. Energie E_{SCF} otrzymane w obliczeniach dla cząsteczki wodoru przyjmowały wartości niższe wówczas, gdy funkcjami dodatkowymi były funkcje STO-2G lub STO-3G, od tych gdy były to funkcje GTO, natomiast minimalna energia całkowita osiągała niższe wartości w przypadku stosowania funkcji GTO /rys.5.2 - 5.4/. I tak, wykonując obliczenia z funkcjami GTO jako funkcjami dodatkowymi, uzyskana energia minimalna E_{SCF}

była wyższa o .0012 j.at. niż z funkcjami dodatkowymi STO-2G lub STO-3G, zaś energia całkowita $E_{\text{cał}}$ w minimum była z kolei niższa o .0013 j.at. Obliczenia przeprowadzone dla jonu H_3^+ wykazały, że minimum energii E_{SCF} , wyznaczone w bazie minimalnej z funkcjami dodatkowymi GTO, leży o .0015 j.at. niżej niż z funkcjami dodatkowymi STO. Również minimum energii całkowitej $E_{\text{cał}}$ w pierwszym przypadku znajdowało się o .0031 j.at. niżej /tab.5.12, rys.5.9/. Nie udało się jednak wyjaśnić, dlaczego powiększenie bazy minimalnej o funkcje dodatkowe GTO pozwala uzyskiwać niższe wartości energii, niż wówczas gdy stosuje się funkcje STO.

Przedstawione w niniejszej pracy obliczenia z zastosowaniem bazy minimalnej, powiększonej o funkcje dodatkowe 1s GTO, zostały przeprowadzone dla wykładników funkcji GTO z przedziału $\langle .1, 2.0 \rangle$. W przypadkach gdy stosowano więcej niż jedną funkcję dodatkową, przyjmowano jednakową wartość wykładników tych funkcji. Zmiana wartości wykładników funkcji dodatkowych w obliczeniach dla cząsteczki wodoru /rys.5.3 ÷ 5.7/ powodowała, zależnie od przypadku, różnice w energii E_{SCF} od .001 do .004 j.at., natomiast energii całkowitej od .004 do .008 j.at. Minimum energii E_{SCF} w większości przypadków osiągnęte było dla wartości wykładników ζ_{FD} większych o .4 niż minimum energii całkowitej $E_{\text{cał}}$. Również przeprowadzone obliczenia dla jonu H_3^+ /rys.5.9 ÷ 5.11/ wykazały rozbieżność minimów energii E_{SCF} i energii całkowitej, przy czym wartości wykładników, dla których otrzymywano minimum energii E_{SCF} , były przeciętnie o .2 mniejsze. Różnice energii E_{SCF} oraz energii całkowitej w poszczególnych przypadkach dochodziły do .03 j.at. Uzyskane dla liniowej struk-

tury H_3 /rys.5.17, 5.18/ wyniki wskazują na ten sam kierunek zmiany wartości energii E_{SCF} i energii całkowitej wraz ze zmianą wartości wykładników funkcji dodatkowych. Minimum obu energii uzyskano dla wartości $\zeta_{FD} = .2$, zaś różnice energii w poszczególnych przypadkach związane ze zmianą wykładnika, nie przekraczały .015 j.at. Obliczenia dla cząsteczki HF /rys.5.17 + 5.20/ wskazują na zgodność kierunku zmian energii E_{SCF} oraz energii całkowitej jak i na zgodność minimów obu energii. Minima te występują dla wartości wykładników $\zeta_{FD} = .2$. Różnice wartości energii w badanym przedziale wartości wykładników wynoszą od .02 do .18 j.at. w zależności od przypadku. Największe różnice stwierdzono dla przypadku H, gdzie funkcjami dodatkowymi był zbiór funkcji 1s, 2s i 2p. Zmiana wartości wykładników funkcji dodatkowych powodowała drastyczne zmiany wartości obliczanego momentu dipolowego w każdym prawie przypadku, przy czym zmiany te przekraczały nawet wartość 1 debaja /przypadek F/. Najbliższe eksperymentalnej wartości momentu dipolowego rezultaty otrzymywano na ogół dla $\zeta_{FD} = .2$ do .4, a w przypadku H poprawny moment dipolowy uzyskano po raz drugi dla $\zeta_{FD} = 1.2$. Rezultaty obliczeń przeprowadzonych dla cząsteczki NH_3 /rys.5.23, tab.5.25/, wskazują na analogię zmian wartości energii E_{SCF} i $E_{cał}$ wraz ze zmianą wartości ζ_{FD} z wyznaczonymi dla cząsteczki HF. Minimum energii E_{SCF} jak i $E_{cał}$ odpowiada wartości $\zeta_{FD} = .1$, zaś przy $\zeta_{FD} = 1.0 + 1.2$ stwierdzono drugie, nieco płytsze minimum, przy czym wahania wartości energii nie przekraczały na ogół .03 j.at. Moment dipolowy niemal we wszystkich przypadkach był wyższy od wyznaczonego eksperymentalnie. Wyniki najbliższe wartości eksperymentalnej otrzymano dla tych ζ_{FD} , dla których wartości E_{SCF}

i $E_{\text{cał}}$ osiągały maksimum, natomiast różnice momentu dipolowego wyznaczone dla różnych ζ_{FD} , dochodziły do 1.2 debaja /przypadek B/. Zmiany energii E_{SCF} oraz $E_{\text{cał}}$ w obliczeniach dla cząsteczki wody /tab.5.29,5.30, rys.5.28/ wykazują podobny przebieg jak w obliczeniach dla cząsteczek HF i NH_3 tzn. minimum tych energii przypada dla $\zeta_{\text{FD}} = .1$ zaś charakter zmian E_{SCF} i $E_{\text{cał}}$ jest podobny w zakresie badanych wykładników funkcji dodatkowych. Różnice obliczonych energii E_{SCF} oraz $E_{\text{cał}}$ dla różnych ζ_{FD} zawarte są w przedziałach odpowiednio $.02 + .12$ oraz $.01 + .13$ j.at., przy czym największe były one dla przypadku G^* tj. wówczas gdy dwie funkcje dodatkowe umieszczone były w rejonie wolnej pary elektronowej w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki. Również w tych przypadkach obserwowane były największe zmiany momentu dipolowego od 2.6 do 1.3 D. Rysunek 5.28 sugeruje doskonałą zgodność zmian momentu dipolowego ze zmianą wartości energii E_{SCF} co oznacza, że wartości momentu dipolowego dążą do wartości eksperymentalnej w punktach, w których energia E_{SCF} osiąga minimum. Wydaje się jednak, że zgodność ta jest przypadkowa, albowiem przypadek B /d = 1.0 j.at./ oraz G^* /d = .4 j.at./ są zaprzeczeniem wymienionej zgodności.

Wpływ liczby funkcji dodatkowych na wartość energii E_{SCF} oraz na energię całkowitą $E_{\text{cał}}$ przedstawiony został w tab. 6.1. Wartości ΔE_{SCF} oraz $\Delta E_{\text{cał}}$ oznaczają różnice odpowiednich energii obliczonych w bazie minimalnej STO-4G lub STO-/4,4,3/G, powiększonej o pewną liczbę funkcji dodatkowych oraz w bazie minimalnej bez funkcji dodatkowych. Przedstawione różnice dotyczą najniższych wartości energii uzyskanych dla danej liczby funkcji dodatkowych, przy czym najniższe wartości E_{SCF} oraz $E_{\text{cał}}$ wybierane były nie-

zależnie. Obniżenie energii E_{SCF} w przypadku cząsteczki wodoru, począwszy od trzech funkcji dodatkowych, nie ulega istotnej zmianie, natomiast energia całkowita ulega obniżeniu.

Tab.8.1. Zależność obniżenia energii E_{SCF} oraz energii całkowitej $E_{cał}$ od liczby funkcji dodatkowych 1s typu GTO

Układ Liczba FD	H_2		H_3^+		H_3	
	$-\Delta E_{SCF}$	$-\Delta E_{cał}$	$-\Delta E_{SCF}$	$-\Delta E_{cał}$	$-\Delta E_{SCF}$	$-\Delta E_{cał}$
1	.0029	.0070	.0277	.0277		
2	.0027	.0102	.0277	.0312	.0115	.0160
3	.0044	.0107	.0272	.0318		
4	.0041	.0127	.0277	.0325	.0147	.0228
5	.0044	.0151			.0144	.0250
6			.0272	.0320		
9	.0048	.0159				

	HF		NH ₃		H ₂ O	
1	.0375	.0429	.0386	.0552	.0564	.0697
2	.1187	.1434	.0780	.1017	.1274	.1669
3	.1298	.1580	.0432	.0561	.2273	.2480
4	.1393	.1712				
5	.1184?	.1402?				

Energia E_{SCF} jonu H_3^+ wydaje się nie zależeć od liczby funkcji dodatkowych oraz słabo zależy od ich liczby w przypadku liniowej struktury H_3 , dla cząsteczek HF oraz H_2O natomiast zależność ta jest wyraźna i regularna. /Dla pięciu funkcji dodatkowych w przypadku HF, w punkcie prawdopodobnego minimum, nie uzyskano zbieżności/.

Dla cząsteczki NH_3 energia E_{SCF} uzyskana z trzema funkcjami dodatkowymi, jest wyższa od uzyskanej z dwoma funkcjami. Przy czym wydaje się, że jest to wynikiem nieoptymalnego położenia trzech funkcji dodatkowych. Również energia całkowita $E_{\text{cał}}$ wykazuje słabą zależność od liczby funkcji dodatkowych dla układów H_3^+ oraz H_3 , a w przypadku NH_3 powtórzyła się również anomalna zmiana energii całkowitej.

Większe różnice energii całkowitej niż energii E_{SCF} , uzyskane w obliczeniach z użyciem funkcji dodatkowych związane są ze zwiększeniem się poprawki korelacyjnej, zależnej od liczby orbitali wirtualnych. Bazy minimalne nie dostarczają wystarczającej liczby orbitali wirtualnych, stąd też poprawki korelacyjne uzyskane w tych bazach są stosunkowo małe. Z tego też, wydaje się powodu, użycie dwóch pierwszych funkcji dodatkowych powoduje największe obniżenie energii całkowitej. Powiązanie liczby funkcji dodatkowych z uzyskaną wartością momentu dipolowego, wyznaczanego dla omawianych cząsteczek HF , NH_3 , H_2O , wydaje się niemożliwe, bowiem we wszystkich rozpatrywanych przypadkach dla każdej liczby funkcji dodatkowych uzyskano bądź eksperymentalną wartość momentu dipolowego, bądź wartość do niej zbliżoną.

Wpływ położenia funkcji dodatkowych najbardziej widoczny jest w przypadkach dotyczących tej samej liczby FD. I tak, dla cząsteczki H_2 porównanie wyników uzyskanych w przypadkach B i C, D i E, F i G oraz H i I wskazuje na korzystniejszą, ze względu na energię E_{SCF} , lokalizację funkcji dodatkowych na wiązaniu H-H, w porównaniu z przestrzennym rozmieszczeniem tych funkcji wokół środka wiązania. Jakkolwiek przypadki B i C wskazują na relację przeciwną, różnica energii E_{SCF} w obu przypadkach jest mała

i wydaje się, że można przypadki te pominąć, natomiast ze względu na energię całkowitą, preferowane jest przestrzenne rozmieszczenie funkcji dodatkowych. Należy podkreślić, że porównywano tu najniższe wartości energii E_{SCF} oraz wartości energii całkowitej $E_{cał}$. Dla jonu H_3^+ porównanie przeprowadzono w przypadkach A, D i H oraz E i G. Wychylenie funkcji dodatkowych do wnętrza trójkąta o .2 j.at. od linii wiązań jest niemal równoważne umieszczeniu tych funkcji na środkach wiązań, podczas gdy wychylenie FD na zewnątrz trójkąta, prowadzi do mniej poprawnych rezultatów. Lokalizacja sześciu FD na wiązaniach H-H jest mniej korzystna energetycznie niż usytuowanie funkcji na środkach wiązań nad i pod płaszczyznę jonu /przypadek E i G/. W przypadku liniowej struktury H_3 wydaje się, że lokalizacja FD na wiązaniu jest bardziej korzystna /przypadek B i E/. Wpływ funkcji dodatkowych na wyniki uzyskane dla cząsteczki HF przeanalizowano na przypadkach A i B /rys.5.16/, C, D i G oraz J i K. Umieszczenie funkcji dodatkowych w obszarze wolnej pary elektronowej prowadzi w każdym przypadku do bardziej poprawnych wartości energii, przy czym położenie minimum energii, zależy od liczby stosowanych FD. Dla jednej FD minimum pojawia się w odległości $d_{F-FD} = 1.2$ j.at., zaś dla dwóch FD w odległości .2 j.at. Porównanie wyników obliczeń uzyskanych w przypadkach A i B /rys.5.22/ oraz D i E /rys.5.24/ dla cząsteczki amoniaku, jak również w przypadkach A i B /rys.5.26/ oraz C, D, F, G i G* /rys.5.27, tab. 5.30/ dla cząsteczki wody sugeruje, że występowanie minimum energii podczas lokalizacji funkcji dodatkowych w obszarze wolnej pary elektronowej jest ogólną prawidłowością. Ze względu na otrzymywane wartości energii, wpływ ten wydaje się

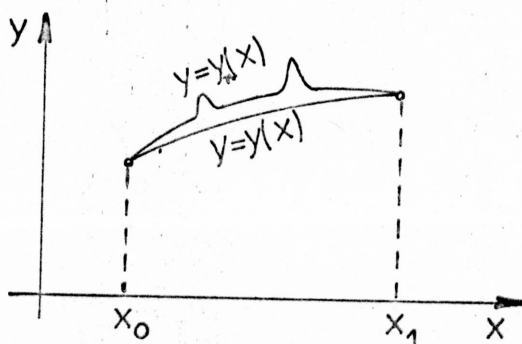
bardzo obiecujący, oznaczałoby to, bowiem że w obliczeniach dla układów z atomami zawierającymi wolne pary elektronowe można stosować bazę minimalną powiększoną o funkcje dodatkowe zlokalizowane w obszarze tej pary. Niestety, wpływ położenia FD na uzyskiwane wartości momentu dipolowego nie wydaje się tak jednoznaczny. Zmieniając, nieznacznie wartości wykładników FD można bowiem uzyskać poprawne wartości momentu dipolowego. Dla niektórych jednak położzeń FD nie uzyskano w badanym zakresie ξ_{FD} poprawnych wartości momentu dipolowego np.: dla HF przypadek A $d = .7 D_{F-H}$, przypadek D $d = .3$ j.at., $d_1 = .7 D_{F-H}$, dla NH_3 przypadek A oraz B $d = .2$ j.at., przypadek C $d = .3$ j.at. oraz przypadek E $d = .4, .6$ j.at., dla H_2O przypadek A $d = .75$ wys. trójkąta. Należy jednak podkreślić, że uzyskanie eksperymentalnej lub zbliżonej do niej wartości momentu dipolowego, możliwe było w punktach, w których wartości energii były wyższe od odpowiednich wartości minimalnych. Prócz tego w punktach, w których uzyskiwano minimum energii, moment dipolowy znacznie odbiegał od wartości eksperymentalnej.

Warto w tym miejscu odwołać się do przytoczonej w punkcie 2.1 uwagi, dotyczącej rozwiązania zagadnienia wariacyjnego metodą Ritza. Ciąg minimalizujący /2/ może spełniać równość /31/ tzn. wartości funkcjonału na krzywych y_n mogą być zbieżne do minimum funkcjonału, natomiast funkcje y_n mogą nie tylko nie zbiegać się do prawdziwego rozwiązania zagadnienia wariacyjnego, ale mogą być wręcz zbieżne do funkcji w danym zagadnieniu wariacyjnym niedopuszczalnej. Na przykład funkcjonal

$$v[y_n(x)] = \int_{x_0}^1 F(x, y_n(x), y_n'(x)) dx, \text{ może niewiele różnić się}$$

$$\text{od funkcjonału } v[y(x)] = \int_{x_0}^1 F(x, y(x), y'(x)) dx, \text{ nie tylko gdy}$$

funkcje $y_n(x)$ oraz $y(x)$ są bliskie w sensie bliskości pierwszego rzędu na całym przedziale całkowania, ale również wówczas, gdy różnią się one i ich pochodne, nawet znacznie, na dostatecznie małych częściach przedziału całkowania /rys.6.1/⁴.



Rys.6.1. Przebieg funkcji $y=y(x)$, oraz $y=y_n(x)$ w przedziale $\langle x_0, x_1 \rangle$

Można zatem stwierdzić, że dla danej bazy funkcyjnej funkcja falowa, uzyskana według kryterium najniższej energii, może być niepoprawna. Jeśli jako miarę poprawności funkcji falowej przyjmie się wartość obliczonego według tej funkcji momentu dipolowego przypadek $G^* d = .4$ j.at. $\zeta_{FD} = .2$ oraz $\zeta_{FD} = .4$ może służyć jako ilustracja powyższego przypuszczenia. Również w ten sposób można uzasadnić dobre odtwarzanie momentu dipolowego w bazie STO-3G jak i mniej poprawne wyniki w ogólnie uznanej jako dobrej bazie 4-31G.

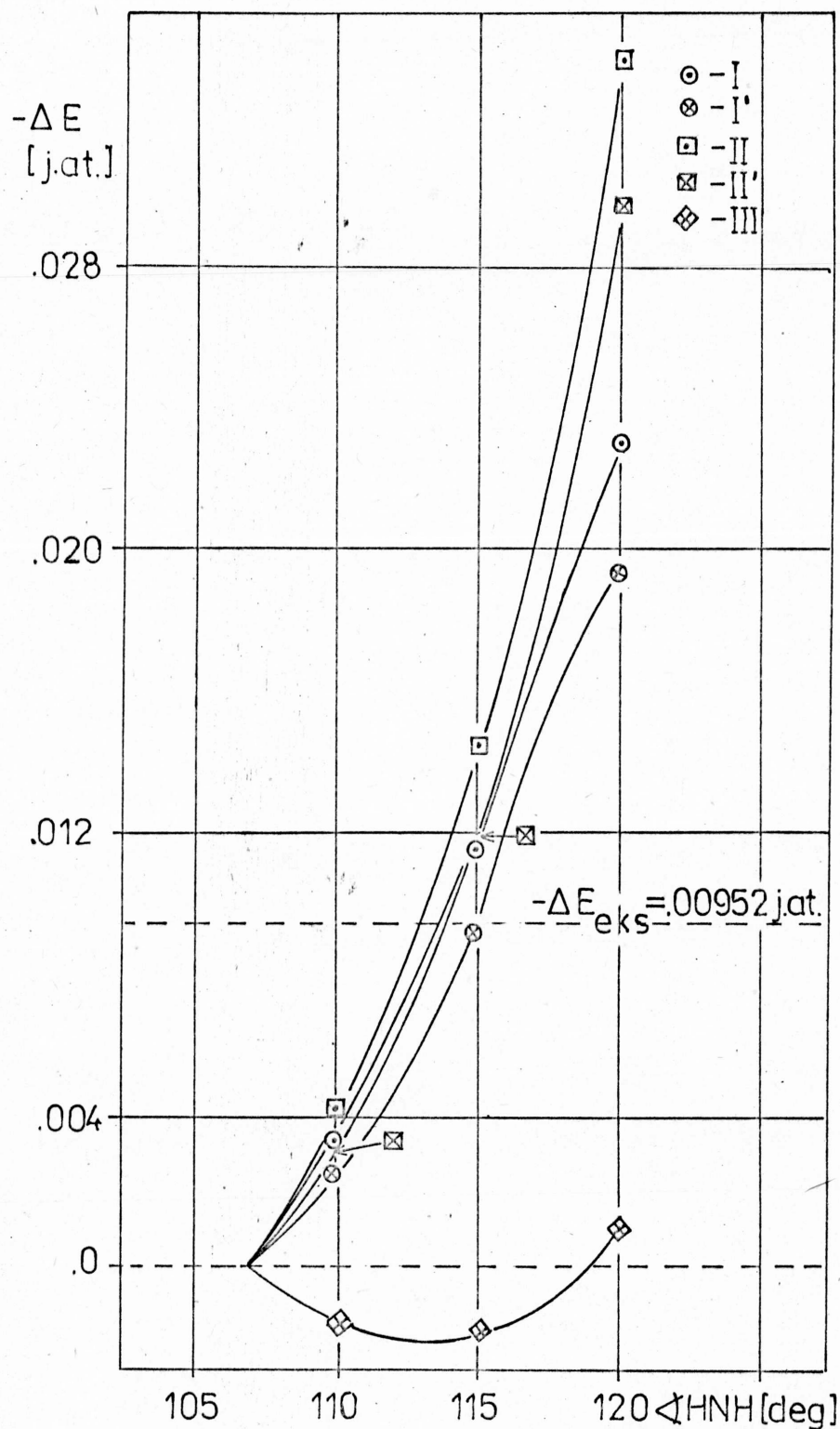
Bariera inwersji NH_3 , wyznaczona dla przypadku najniższej energii /przypadek C, $\zeta_{FD} = .1$, $d=d_1 = .3$ j.at./, jest o rząd niższa od wyznaczonej eksperymentalnie⁸⁷ oraz w innych obliczeniach^{85,86}.

a przebieg zmian ΔE od wartości kąta HNH /rys.6.2/ wskazuje, że najtrwalsza konfiguracja cząsteczki osiągnana jest dla kąta HNH ok. 114° . W przypadku najbardziej poprawnego momentu dipolowego bariera inwersji /przypadek B, $\zeta_{FD} = 1.0$, $d=1.0$ j.at./ dwukrotnie przewyższa obliczoną bez funkcji dodatkowych oraz czterokrotnie wartość eksperymentalną.

W świetle powyższych wyników przydatność bazy minimalnej, powiększonej o funkcje dodatkowe, do badania układów z wiązaniem wodorowym oraz barier rotacji mimo kilku pozytywnych rezultatów /rys.5.30/, wymaga dalszych badań. Obliczenia energii atomizacji dla cząsteczki HF /przypadek J $\zeta_{FD} = .2$ również nie rozstrzygają tego problemu, a wprost przeciwnie ujawniają nowe niejednoznaczności. Mianowicie, jeżeli obliczenia prowadzone są z użyciem bazy powiększonej o funkcje dodatkowe umieszczone poza jądrami, wówczas powstaje pytanie w jakich bazach należy obliczać energie atomów w celu wyznaczenia energii atomizacji. I tak dla wspomnianego wyżej przypadku energia atomizacji HF wynosi $-.2472$ j.at., jeżeli energie atomów wyznaczane były w bazie całej cząsteczki oraz $-.1489$ j.at., gdy energie atomów obliczano bez funkcji dodatkowych w bazie STO-4G.

Należy zatem odpowiedzieć w jakim stopniu zostały zrealizowane cele postawione w niniejszej pracy.

- 1/ Wydaje się, że przedstawione obliczenia wyczerpująco opisują wpływ liczby, położenia oraz wykładników funkcji dodatkowych, na wartości energii E_{SCF} , energii całkowitej $E_{cał}$ /a tym samym na wartość poprawki korelacyjnej E_{kor} / oraz na obliczany moment dipolowy prostych układów molekularnych.



Rys.6.2. Zależność zmiany energii ΔE_{SCF} oraz zmiany energii całkowitej $\Delta E_{\text{cał}}$ od kąta HNH dla cząsteczki NH_3 :
 I - ΔE_{SCF} , I' - $\Delta E_{\text{cał}}$ baza STO-/4,4,3/G, II - ΔE_{SCF} ,
 II' - $\Delta E_{\text{cał}}$, przypadek B, $\zeta_{\text{FD}}=1.0$, $d=1.0$ j.at.,
 III - ΔE_{SCF} , przypadek C, $\zeta_{\text{FD}}=.1$, $d=d_1=.3$ j.at.

- 2/ Istotnym wnioskiem wynikającym z obliczeń w bazie minimalnej, uzupełnionej funkcjami dodatkowymi wydaje się fakt, iż funkcja falowa obliczana w takiej bazie, oceniana przy pomocy momentu dipolowego, nie jest dobrej jakości w punktach, dla których uzyskiwane są najniższe wartości energii E_{SCF} . Oznacza to, że optymalizacja położenia oraz wykładników funkcji dodatkowych ze względu na energię E_{SCF} , prowadzi do funkcji falowej, na podstawie której moment dipolowy nie jest zgodny z wyznaczonym eksperymentalnie. Ustalenie, czy funkcja falowa, odpowiadająca minimum energii E_{SCF} , czy też funkcja dla której moment dipolowy najbliższy jest wartości eksperymentalnej, jest bliższa poprawnej funkcji falowej, wymaga dalszych badań. Wydaje się, że powyższe wątpliwości mogą dotyczyć również innych typów baz.
- 3/ Stosowanie minimalnej bazy STO-nG, uzupełnionej funkcjami dodatkowymi, wydaje się prowadzić do bardziej poprawnych wyników od uzyskanych w szerszych bazach, co dotyczy głównie momentu dipolowego.
- 4/ Na podstawie przeprowadzonych obliczeń ustalono, że poprawka korelacyjna obliczona metodą Möllera-Plesseta zależy od liczby funkcji dodatkowych, prowadzącej do odpowiedniej liczby orbitali wirtualnych. W obliczeniach dla cząsteczki wodoru uzyskano ponad 90% poprawki korelacyjnej uzyskanej tą samą metodą w bardzo szerokiej bazie. W obliczeniach dla cząsteczek HF, NH_3 oraz H_2O , ze względu na ograniczenie techniczne, stosowano niewielką liczbę funkcji dodatkowych, a tym samym wyznaczone poprawki korelacyjne nie przekraczały 20-25% poprawek wyznaczonych również w szerokiej bazie⁷³.

- 5/ W przypadku lokalizacji funkcji dodatkowych na wolnych parach elektronowych uzyskuje się bardziej poprawne wyniki dotyczące stanów elektronowych /zwłaszcza przejść $n \rightarrow \pi^*$ / w metodach półempirycznych⁶⁷.
- 6/ Nie udało się ustalić reguł wyboru wykładników ani położeń funkcji dodatkowych, pozwalających uniknąć optymalizacji tych parametrów. Przedstawione wyniki obliczeń wskazują na niejednoznaczność oceny jakości otrzymywanej funkcji falowej oraz skłaniają do bardziej wszechstronnej optymalizacji.

7. INFORMACJE NA TEMAT OPROGRAMOWANIA

Przedstawione w niniejszej pracy obliczenia wymagały opracowania programu do metody *ab initio* dla krajowych maszyn cyfrowych. Program ten został napisany we współpracy prof. H. Chojnackiego i autora pracy⁸⁹ w języku FORTRAN 1900 dla maszyn cyfrowych serii ODRA - 1305.

Przy pomocy opracowanego programu można przeprowadzać obliczenia dla układów otwarte oraz zamkniętopowłokowych w formalizmie RHF jak również UHF. W obliczeniach można stosować minimalną bazę funkcji Slatera aproksymowanych kombinacją liniową funkcji gaussowskich /STO-nG/. Baza funkcyjna może być także uzupełniana funkcjami STO-nG, można zatem stosować bazę typu "double-zeta", lub też pojedynczymi funkcjami 1s typu GTO centrowanymi w dowolnym miejscu badanego układu.

W wyniku obliczeń otrzymuje się funkcje SCF badanego układu energię elektronową i energię całkowitą SCF, moment dipolowy układu /w bazie SCF/ oraz poprawkę do energii wynikającą z częściowego uwzględnienia korelacji międzyelektronowej.

Całki niezbędne do wyznaczenia momentu dipolowego obliczane były wg zależności Poshusty et al.³⁴, natomiast poprawkę korelacyjną wyznaczano wg metody Müllera-Plesseta^{72,73}. W celu wyznaczenia poprawki korelacyjnej przeprowadzano transformację całek atomowych do całek molekularnych stosując algorytm n⁵ podany przez Bendera⁹⁰.

W przypadku 20 orbitali program zajmuje około 100k wewnętrznej pamięci maszyny cyfrowej. Dalsze zwiększanie liczby funkcji nieznacznie tylko zwiększa wymaganą pamięć wewnętrzną, bowiem całki dwuelektronowe przechowywane są w zewnętrznej pamięci

dyskowej. W opracowywaniu jest aktualnie zestaw podprogramów generujących całki dwuelektronowe z uwzględnieniem orbitali d oraz wykorzystujących symetrię układu⁹¹.

8. STRESZCZENIE

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki obliczeń *ab initio* dla prostych układów molekularnych takich jak H_2 , jon H_3^+ , liniowy układ H_3 , HF, NH, NH_3 , H_2O oraz $/HF/2$. Obliczenia przeprowadzono w minimalnej bazie STO-4G lub STO-/4,4,3/G, powiększonej o funkcje dodatkowe 1s typu GTO, a w przypadku H_2 oraz H_3^+ również o orbitale STO.

Zbadano wpływ wartości wykładników funkcji dodatkowych, ich położenia na wartość energii E_{SCF} , energii całkowitej $E_{cał}$, poprawki korelacyjnej, wyznaczanej metodą Möllera-Plesseta oraz na moment dipolowy wspomnianych wyżej układów. Badano również wpływ liczby stosowanych funkcji dodatkowych na omawiane wielkości.

Stwierdzono, że stosowanie funkcji dodatkowych, wraz z bazą minimalną STO-nG, pozwala uzyskać niższe wartości energii E_{SCF} oraz $E_{cał}$, przy czym w niektórych przypadkach minimum energii E_{SCF} nie pokrywa się z minimum energii całkowitej $E_{cał}$. Wykazano również istotną zależność energii oraz momentu dipolowego od położenia funkcji dodatkowych, wartości ich wykładników, a także od liczby funkcji dodatkowych. Istotnym wynikiem wydaje się być stwierdzenie braku korelacji obliczanego w tych bazach momentu dipolowego z wartościami energii. Dla minimalnych wartości energii, odpowiednie wartości momentu dipolowego znacznie różnią się od wartości eksperymentalnych, podczas gdy poprawne, teoretyczne wartości momentu dipolowego odpowiadają znacznie wyższym, niż minimalne, wartościom energii. Wyjaśnienie tego efektu na gruncie metody wariacyjnej Ritza wydaje się możliwe, wymaga ono jednak dalszych badań.

LITERATURA

- 1 . D.R. Hartree, Proc.Cambridge Phys.Soc., 24, 89, 111 /1928/.
- 2 . V.I. Fock, Z.Physik, 61, 126 /1930/; *ibid*, 62, 795 /1930/.
- 3 . C.C. Roothaan, Rev.Mod.Phys., 23, 69 /1951/.
- 4 . L.E. Elsgolc, Rachunek wariacyjny, PWN, Warszawa 1960.
- 5 . P.G. Burton, J.Chem.Phys., 67, 4696 /1977/.
- 6 . F.R. Burden, R.M. Wilson, Advances in Physics, 21, 825 /1972/.
- 7 . J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill Comp., London 1960.
- 8 . A. Gołębiewski, Chemia kwantowa związków organicznych, PWN Warszawa 1973.
- 9 . W. Kołos, Chemia kwantowa, PWN, Warszawa 1978.
- 10 . E. Clementi, Tables of Atomic Functions, IBM J.Res.Develop., 9, 2 /1965/; J.Chem.Phys., 41, 303 /1964/.
- 11 . L. Klasinc, D. Schulte-Frohlinde, M. Randić, Theoret.Chim. Acta, 8, 358 /1967/.
- 12 . S. Huzinaga, J.Chem.Phys., 67, 5973 /1977/.
- 13 . J.E. Grabenstetter, M.A. Whitehead, Can.J.Chem., 54, 1948 /1976/; J.Chem.Soc.Faraday Trans.II, 74, 1 /1978/.
- 14 . R.G. Raffenetti, J.Chem.Phys., 59, 5936 /1973/. Praca ta stanowi część pracy doktorskiej, Iowa State University 1971.
- 15 . S.F. Boys, Proc.Roy.Soc.A, 200, 542 /1950/; *ibid*, 201, 125 /1950/.
- 16 . R. McWeeny Acta Cryst., 6, 631 /1953/.
- 17 . I. Shavitt, M. Karplus, J.Chem.Phys., 36, 550 /1962/; *ibid*, 43, 398 /1965/.
- 18 . C.W. Kern, M. Karplus, J.Chem.Phys., 42, 1062 /1965/; *ibid*, 43, 415 /1965/.

- 19 . K.O-ohata, H. Taketa, S. Huzinaga, J.Phys.Soc.Japan, 21, 2306 /1966/; H. Taketa, S. Huzinaga, K.O-ohata, J.Phys. Soc.Japan, 21, 2313 /1966/.
- 20 . W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, J.Chem.Phys., 51, 2657 /1969/; W.J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Stewart, J.A. Pople, J.Chem.Phys., 52, 2769 /1970/; R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, J.Chem.Phys., 52, 5001 /1970/; *ibid*, 54, 724 /1971/; W.J. Hehre, J.A. Pople, J.Chem.Phys., 56, 4233 /1972/; W.J. Hehre, W.A. Lathan, J.Chem.Phys., 56, 5255 /1972/.
- 21 . GAUSSIAN 70, QCPE Program No.236, Indiana University, Bloomington, Indiana 47401, USA.
- 22 . S. Huzinaga, J.Chem.Phys., 42, 1293 /1965/.
- 23 . S. Huzinaga, Y. Sakai, J.Chem.Phys., 50, 1371 /1969/.
- 24 . E. Clementi, D.R. Davis, J.Chem.Phys., 45, 2593 /1966/; J.Comput.Phys., 2, 223 /1967/.
- 25 . T.H. Dunning Jr., J.Chem.Phys., 53, 2823 /1970/; *ibid*, 55, 716 /1971/; *ibid*, 55, 3958 /1971/; Chem.Phys.Letters, 7, 423 /1970/.
- 26 . J.D. Dill et al., J.Am.Chem.Soc., 97, 7220 /1975/.
- 27 . W.J. Hehre, Methods of Electronic Structure Theory, pp.277-331, ed.H.F. Schaefer III, Plenum Publishing Corporation 1977.
- 28 . A.A. Frost, J.Chem.Phys., 47, 3707 /1967/; *ibid*, 47, 3714 /1967/; J.L. Nelson, A.A. Frost, Theoret.Chim.Acta, 29, 75 /1973/; P.H. Blustin, Chem.Phys.Letters, 35, 1 /1975/.
- 29 . R.E. Christoffersen et al., J.Am.Chem.Soc., 95, 8526 /1973/.
- 30 . R.M. Archibald, D.R. Armstrong, P.G. Perkins, J.Chem.Soc. Faraday Trans.II, 1957 /1974/; Rev.Roumaine Chim., 20, 1357 /1975/.
- 31 . A. Rauk, L.C. Allen, E. Clementi, J.Chem.Phys., 52, 4133 /1970/.
- 32 . J.L. Whitten, J.Chem.Phys., 39, 349 /1963/; *ibid*, 44, 359 /1966/.

- 33 . R. Ahlrichs, Theoret.Chim.Acta,33,157 /1974/; V. Dyczmous, W. Kutzelhigg, Theoret.Chim.Acta,33,239 /1974/; R.D. Brown, F.R. Burden , B.T. Hart, Theoret.Chim.Acta,25,49 /1972/.
- 34 . R.D. Poshusta, Int.J.Quantum Chem.,12,225 /1977/.
- 35 . S. Shih et al.,Theoret.Chim.Acta,18,277 /1970/.
- 36 . T.Živković, Z.B. Maksić, J.Chem.Phys.,49,3083 /1968/.
- 37 . A. Gołębiewski, J. Mrozek, Int.J.Quantum Chem.,7,623 /1973/; ibid,7,1021 /1973/.
- 38 . L.M. Haines et al., J.Chem.Soc.Faraday Trans.II,70,1794 /1974/.
- 39 . J.C. Browne, R.D. Poshusta, J.Chem.Phys.,36,1933 /1962/.
- 40 . R.D. Bardo, K. Ruedenberg, J.Chem.Phys.,59,5956 /1973/; ibid,59,5966 /1973/.
- 41 . R.C. Raffanetti, K. Ruedenberg, J.Chem.Phys.,59,5978 /1973/.
- 42 . D.M. Silver, S. Wilson, J.Chem.Phys.,69,3787 /1978/.
- 43 . E. Steiner, J.Chem.Phys.,39,2365 /1963/.
- 44 . D.M. Bishop, J.Chem.Phys.,48,291 /1968/.
- 45 . E. Yurtsever, J. Hinze, J.Chem.Phys.,69,3431 /1978/.
- 46 . R.A. Rouse, J.Chem.Phys.,54,4135 /1971/.
- 47 . P.L. Goodfriend et al., J.Chem.Phys.,56,1016 /1972/.
- 48 . J.C. Leclerc, Int.J.Quantum Chem.,10,781 /1976/.
- 49 . W. Kołos, C.C. Roothaan, Rev.Mod.Phys.,32,219 /1960/.
- 50 . W. Kołos, L. Wolniewicz, J.Chem.Phys.,49,404 /1968/.
- 51 . L.C. Allen, J.Chem.Phys.,31,736 /1959/.
- 52 . A. Riera, J.W. Linnett, Theoret.Chim.Acta,15,181 /1969/; ibid,18,265 /1970/.
- 53 . J.W. Linnett, A. Riera, Theoret.Chim.Acta,15,196 /1969/.
- 54 . G.B. Bacskay, J.W. Linnett, Theoret.Chim.Acta,26,1 /1972/; ibid,26,15 /1972/; ibid,26,23 /1972/.

- 55 . G.B. Bacskay, Theoret.Chim.Acta,26,33 /1972/.
- 56 . D.D. Shillady, Chem.Phys.Letters,3,17 /1969/;ibid,3,104 /1969/.
- 57 . E. Yurtsever, D.D. Shillady, Chem.Phys.Letters,40,447 /1976/; ibid,43,20 /1976/.
- 58 . B.J. Ransil, Rev.Mod.Phys.,32,239 /1960/.
- 59 . E. Clementi, D.L. Raimondi, J.Chem.Phys.,38,2686 /1963/.
- 60 . W. England, Int.J.Quantum Chem.,6,509 /1972/.
- 61 . E. Yurtsever,Chem.Phys.,28,243 /1978/.
- 62 . P. Russeger et al., Chem.Phys.Letters,12,392 /1971/.
- 63 . T. Vladimiroff, J.Phys.Chem.,77,1983 /1973/; Chem.Phys.Letters, 4,340 /1974/; J.Chem.Phys.,64,433 /1976/.
- 64 . J.O. Jarvie, A. Rauk, C. Edmiston, Can.J.Chem.,52,2778 /1974/; J.O.Jarvie, A. Rauk, Can.J.Chem.,52,2785 /1974/.
- 65 . M. Urban, S. Pavlik, T. Kožar, Chem.Zvesti,31,165 /1977/.
- 66 . P.G. Burton, N.R. Carlsen, E.A. Magnusson, Mol.Phys.,32, 1687 /1976/; P.G. Burton, N.R. Carlsen, Chem.Phys.Letters, 46,48 /1977/; P.G. Burton, Mol.Phys.,34,51 /1977/; P.G.Burton, Int.J.Quantum Chem.,11S,207 /1977/; P.G. Burton, B.R. Markey, Aust.J.Chem.,30,231 /1977/.
- 67 . J. Lipiński, Informacja prywatna.
- 68 . P.G. Mezey, R.F. Kari, I.G. Csizmadia, J.Chem.Phys.,66,964 /1977/.
- 69 . I.G. Csizmadia, Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules, Elsevier, Amsterdam 1976.
- 70 . J.A. Pople, J.S. Binkley, Mol.Phys., 29,599 /1975/.
- 71 . J.M. McKelvey, A. Streitwieser, Jr., J.Am.Chem.Soc.,99, 7121 /1977/.

- 72 . Chr. Möller, M.S. Plesset, Phys.Rev.,46,618 /1934/.
- 73 . J.S. Binkley, J.A. Pople, Int.J.Quantum Chem.,9,229 /1975/;
J.A. Pople, J.S. Binkley, R. Seeger, Int. J.Quantum Chem.,
10S,1 /1976/.
- 74 . R.J. Bartlett, I. Shavitt, Chem.Phys.Letters,50,190 /1977/.
- 75 . J. Largo-Cabrerizo, An.Quim.,73,804 /1977/.
- 76 . S. Yamabe et al., Chem.Phys.Letters,56,546 /1978/.
- 77 . H. Shull, D.D. Ebbing, J.Chem.Phys.,28,866 /1958/.
- 78 . C.M. Reeves, J.Chem.Phys.,39,1 /1963/.
- 79 . I.G. Csizmadia et al., J.Chem.Phys.,52,6205 /1970/.
- 80 . C.T. Llaguno et al., Int.J.Quantum Chem.7,819 /1973/.
- 81 . C. Edmiston, M. Krauss, J.Chem.Phys.,49,192 /1968/.
- 82 . H. Conroy, B.L. Bruner, J.Chem.Phys.,47,921 /1967/.
- 83 . B. Liu, J.Chem.Phys.,58,1925 /1973/.
- 84 . Z. Laskowski, H. Chojnacki, wyniki niepublikowane.
- 85 . U. Kaldor, I. Shavitt, J.Chem.Phys.,45,888 /1966/.
- 86 . A. Rauk, L.C. Allen, E. Clementi, J.Chem.Phys.,52,4133
/1970/.
- 87 . J.D. Swalen, J.A. Ibers, J.Chem.Phys.,36,1914 /1962/.
- 88 . T.R. Dyke et al., J.Chem.Phys.,56,2442 /1972/.
- 89 . H. Chojnacki, T. Wójcik, Application of Computers in
Processing of Physicochemical and Analytical Data, ed.
Politechnika Rzeszowska, pp 35-41, Rzeszów 1978.
- 90 . C.F. Bender, J.Comput.Phys.,9,547 /1972/.
- 91 . S. Strycz. Podprogram do wyznaczania minimalnej liczby
całek dwuelektronowych w oparciu o symetrię układu.
Informacja prywatna.



