

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Teoretycznej

Krzysztof WOLIŃSKI

Rachunek zaburzeń Hartree-Focka w skończone wymiarowych bazach funkcyjnych.
Część I. Formalizm rachunku zaburzeń w ustalonych i zmiennych bazach funkcyjnych

Теория возмущений в методе Хартри-Фока в окончательно размерных функций-
ных базисов. Часть I. Формализм метода возмущений для постоянных и пере-
менных функцийных базисов

The Hartree-Fock Perturbation Theory for Finite Basis Sets.

Part I. Formalism of Perturbation Theory for Fixed and Variable Basis Functions

WSTĘP

Ogólnie wiadomo, że tylko nieliczne problemy kwantowo-mechaniczne mogą być rozwiązane w sposób ścisły [1, 2]. Już obliczenie funkcji falowych dla izolowanych atomów wieloelektronowych i molekuł napotyka na szereg podstawowych trudności i wymaga stosowania metod przybliżonych [3]. Jeszcze bardziej kłopotliwe jest uzyskanie informacji o wpływie na te układy czynników zewnętrznych, takich jak pola elektryczne i magnetyczne [4]. Warto podkreślić, że większość naszych wiadomości o atomach i molekułach pochodzi właśnie z badań ich oddziaływania z polami zewnętrznymi.

Źródłem informacji o wpływie zewnętrznego pola, reprezentowanego przez operator zaburzenia $\lambda H^{(1)}$, na dany układ wieloelektronowy opisywany hamiltonianem $H^{(0)}$, są rozwiązania równania

$$[H^{(0)} + \lambda H^{(1)}] \Psi(\lambda) = E(\lambda) \Psi(\lambda) \quad (1)$$

Parametr λ jest traktowany jako miara wielkości fizycznego pola zewnętrznego (lub składowej pola) i jest jednocześnie parametrem rozwinięcia w postępowaniu perturbacyjnym [5]. Traktując zaburzenie $\lambda H^{(1)}$ jako małe [1, 2] oraz zakładając znajomość dokładnych rozwiązań $\Psi^{(0)}$ i $E^{(0)}$ równania Schrödingera dla układu niezaburzonego

$$H^{(0)} \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}$$

można rozwiązywać równania (1) aproksymować przez szeregi potęgowe względem λ [1, 6]

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

Liczne własności układów wieloelektronowych, charakteryzujące ich oddziaływanie z zewnętrznymi polami, proporcjonalne są do członów rozwinięcia energii, czyli do poprawek k -tego rzędu $E^{(k)}$. Zależnie od charakteru zaburzenia (np. pole elektryczne), mogą to być multipolowe (dipolowe, kwadrupolowe, ...) momenty μ , polaryzowalności α i hiperpolaryzowalności β [7]

$$\mu \sim E^{(1)}, \quad \alpha \sim E^{(2)}, \quad \beta \sim E^{(3)}.$$

Wymienione tutaj wielkości w pełni tłumaczą duże zainteresowanie metodami perturbacyjnymi, które dają możliwość ich dokładnego obliczenia.

Do obliczenia poprawki pierwszego rzędu $E^{(1)}$ wymagana jest jedynie znajomość funkcji falowej rozpatrywanego stanu układu niezaburzonego [1, 6]. Problem obliczenia wyższych poprawek energetycznych związany jest z uprzednim wyznaczeniem odpowiednich poprawek do funkcji falowej [1, 6]. Te ostatnie są rozwiązaniami niejednorodnych równań różniczkowych, które otrzymuje się po podstawieniu równań (2) do równania (1) i separacji według potęg parametru λ . Bezpośrednie, dokładne rozwiązanie tych równań możliwe jest tylko w nielicznych przypadkach o niewielkim znaczeniu dla typowych problemów chemicznych [8]. W ogólnym przypadku można poszukiwać poprawki $\Psi^{(k)}$ rozwiniąć w szereg funkcji własnych operatora $H^{(0)}$. Prowadzi to do tzw. wyrażań spektralnych na poprawki do funkcji falowej i do energii [8]. W tych formalnie prostych wyrażeniach występuje problem sumowania po pełnym widmie stanów własnych operatora $H^{(0)}$. Ponieważ w praktyce nie dysponujemy pełnym widmem operatora $H^{(0)}$, stąd też zastosowanie rachunku zaburzeń w tym standardowym ujęciu jest bardzo kłopotliwe.

Bezpośrednie sumowanie po układzie zupełnym stanów własnych może być wyeliminowane przez wprowadzenie sformułowań wariacyjnych dla odpowiednich równań rachunku zaburzeń [9]. Przejście do sformułowania wariacyjno-perturbacyjnego nie oznacza jednak usunięcia trudności numerycznych. W praktyce, chcąc uzyskać na podstawie teorii informacje liczbowe o własnościach układów wieloelektronowych, należy wprowadzić pewne założenia upraszczające. Jednym z nich jest zastąpienie dokładnych rozwiązań $\Psi^{(0)}$ i $E^{(0)}$ przez rozwiązania wynikające z zastosowania przybliżenia Hartree-Focka.

RACHUNEK ZABURZEŃ W PRZYBLIŻENIU HARTREE-FOCKA

Omówienie rachunku zaburzeń Hartree-Focka ograniczone zostanie do pierwszego rzędu względem funkcji falowej. Podane tutaj sformułowanie zaczerpnięto z prac [12, 13].

Rozpatrzmy $2n$ -elektronowy układ zamknięto-powłokowy w stanie podstawowym, opisywany w przybliżeniu Hartree-Focka pojedynczym wyznacznikiem Slatera skonstruowanym z n orbitali $u_i^{(0)}$ spełniających równania Hartree-Focka

$$h^{(0)}(1)u_i^{(0)}(1) = e_i^{(0)}u_i^{(0)}(1)$$

Hamiltonian $h^{(0)}(1)$ dla układu niezaburzonego określony jest wyrażeniem

$$h^{(0)}(1) = f^{(0)}(1) + \sum_{j=1}^n \langle u_j^{(0)}(2) | G_{12} | u_j^{(0)}(2) \rangle_2$$

w którym $f^{(0)}(1)$ jest sumą operatorów energii kinetycznej i energii potencjalnej elektronu w polu jąder

$$f^{(0)}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V(1)$$

oraz

$$G_{12} = \bar{r}_{12}^{-1}(2 - P_{12}).$$

Operator P_{12} jest operatorem permutacji elektronów 1 i 2, a indeks 2 w wyrażeniu $\langle \dots \rangle_2$ oznacza całkowanie po współrzędnych elektronu 2.

Jeżeli układ poddany zostanie zaburzeniu będącemu sumą zaburzeń jednoelektrowych

$$\lambda H^{(1)} = \sum_{i=1}^{2n} \lambda f^{(1)}(i), \quad (3)$$

to zaburzone zagadnienie własne w przybliżeniu Hartree-Focka dane będzie równaniem

$$h(1; \lambda)u_i(1; \lambda) = e_i(\lambda)u_i(1; \lambda), \quad (4)$$

w którym

$$h(1; \lambda) = f^{(0)}(1) + \lambda f^{(1)} + \sum_{j=1}^n \langle u_j(2; \lambda) | G_{12} | u_j(2; \lambda) \rangle_2.$$

Rozwijając $u_i(\lambda)$, $e_i(\lambda)$ i $h(\lambda)$ w szeregi potęgowe względem λ i podstawiając je do równania (4), a następnie dokonując separacji rzędów względem potęg parametru λ , otrzymamy równania Hartree-Focka w kolejnych rzędach rachunku zaburzeń. W pierwszym rzędzie odpowiednie równanie ma postać

$$[h^{(0)} - e_i^{(0)}]u_i^{(1)} = [e_i^{(1)} - f^{(1)} - g^{(1)}]u_i^{(0)}, \quad (5)$$

gdzie

$$e_i^{(1)} = \langle u_i^{(0)} | f^{(1)} | u_i^{(0)} \rangle$$

$$g^{(1)} = \sum_{j=1}^n [\langle u_j^{(1)} | G_{12} | u_j^{(0)} \rangle_2 + \langle u_j^{(0)} | G_{12} | u_j^{(1)} \rangle_2].$$

Rozwiązanie równania (5) daje funkcję $u_i^{(1)}$ zwane najczęściej poprawkami pierwszego

rzędu do orbitali Hartree-Focka. Znajomość tych funkcji wystarcza do obliczenia wielkości $E^{(2)}$, która oznacza teraz poprawkę drugiego rzędu do energii całkowitej w przybliżeniu Hartree-Focka [14]

$$E^{(2)} = 2 \sum_{j=1}^n e_j^{(2)}, \quad e_j^{(2)} = \langle u_j^{(1)} | f^{(1)} | u_j^{(0)} \rangle.$$

Rozwiązanie równania pierwszego rzędu (5) wymaga znajomości poszukiwanych funkcji $u_i^{(1)}$, co wynika z postaci operatora $g^{(1)}$. Tak więc mamy do czynienia w rzeczywistości ze sprzężonym układem równań i stąd omawiana metoda nosi nazwę sprzężonego schematu rachunku zaburzeń Hartree-Focka (CHF = Coupled Hartree-Fock perturbation theory) [14, 15].

Najprostszą metodą formalnego rozwiązania równania (5) jest rozwinięcie poszukiwanych funkcji $u_i^{(1)}$ na układ zupełny niezaburzonych orbitali Hartree-Focka $u_i^{(0)}$. Założenie znajomości układu zupełnego orbitali $u_i^{(0)}$ jest jednak praktycznie niemożliwe do spełnienia. Przyjmując, że równania Hartree-Focka dla problemu niezaburzonego są rozwiązane ściśle dla n zajętych orbitali $u_i^{(0)}$ układu, można poszukiwać rozwiązań równania (5) przez wprowadzenie zasady wariacyjnej. Prowadzi to do wyznaczania funkcji $u_i^{(1)}$ poprzez minimalizację odpowiedniego funkcjonału, dla którego równanie (5) jest równaniem Eulera [16]

$$\begin{aligned} J_{\text{CHF}}^{(2)}(u_i^{(1)}) = & \langle u_i^{(1)} | h^{(0)} - e_i^{(0)} | u_i^{(1)} \rangle + 2 \langle u_i^{(1)} | f^{(1)} - e_i^{(1)} | u_i^{(0)} \rangle + \\ & + \sum_{j=1}^n (2 - \delta_{ij}) [\langle u_i^{(1)} u_j^{(0)} | G_{12} | u_i^{(0)} u_j^{(1)} \rangle + \langle u_i^{(1)} u_j^{(1)} | G_{12} | u_i^{(0)} u_j^{(0)} \rangle]. \end{aligned}$$

W konkretnych obliczeniach metodą CHF, zarówno w wariacie perturbacyjnym, jak i wariacyjno-perturbacyjnym, zmuszeni jesteśmy do zastąpienia dokładnych orbitali Hartree-Focka orbitalami przybliżonymi, uzyskanymi metodą pola samouzgodnionego (SCF = Self-Consistent Field) w skończonej wymiarowej bazie znanych funkcji. W perturbacyjnym schemacie CHF (5) poszukiwane funkcje $u_i^{(1)}$ rozwijane są na skończony układ przybliżonych orbitali SCF. Schemat wariacyjno-perturbacyjny stwarza natomiast większe możliwości wyboru w postaci funkcji $u_i^{(1)}$ [12], co jest istotną jego zaletą.

Zastąpienie schematu perturbacyjnego przez wariacyjno-perturbacyjny nie usuwa jednak podstawowych trudności metody CHF. Wynikają one z konieczności stosowania techniki iteracyjnej oraz obliczania znacznej liczby całek dwuelektronowych [12]. Ogranicza to w pewnym stopniu stosowalność metody w obliczeniach molekularnych do stosunkowo niewielkich układów [4, 17]. W obliczeniach dla układów większych wprowadza się niekiedy uproszczenia, które polegają na częściowym lub całkowitym zaniedbaniu członów sprzęgających w funkcjonałe CHF. Powoduje to jednocześnie częściową lub całkowitą eliminację całek dwuelektronowych. Zależnie od stopnia zaniedbania członów sprzęgających, w równaniach metody CHF otrzymuje się różne metody zwane rozsprzężonymi schematami rachunku zaburzeń Hartree-Focka (UCHF = Uncoupled Hartree-Fock perturbation theory) [16].

Przejsie do przybliżonych rozwiązań SCF, wykorzystujących skończoną wymiarową bazę funkcyjną, powoduje utratę dokładności wyników metody CHF [12]. Uzyskanie

wartości $E^{(2)}$ bliskich granicy Hartree-Focka dla energii drugiego rzędu wymaga stosowania baz funkcyjnych o bardzo dużym wymiarze [18], co stwarza określone trudności natury numerycznej. Warto w tym miejscu dodać, że dokładność wyników $E^{(2)}$ uzyskiwanych metodami typu UCHF jest z reguły niższa od dokładności wyników CHF [19], co jest oczywiście konsekwencją dokonanych uproszczeń. Tak więc, można ogólnie stwierdzić, że uzyskanie dokładnych wartości $E^{(2)}$ jest praktycznie niemożliwe metodami UCHF oraz bardzo kłopotliwe metodą CHF.

Konieczność stosowania w obliczeniach CHF baz funkcyjnych o dużych wymiarach jest wynikiem powolnej zbieżności uzyskiwanych wartości $E^{(2)}$ do dokładnej energii drugiego rzędu Hartree-Focka [12, 14]. Ponadto wraz ze wzrostem wymiaru bazy rosną trudności natury numerycznej, wynikające między innymi z konieczności obliczania bardzo dużej liczby całek dwuelektronowych.

Zbieżność w metodzie CHF (SCF) może być istotnie poprawiona, jeżeli w obliczeniach wykorzystane zostaną bazy nie ustalonych, ale zmiennych funkcji, to jest takich, które bezpośrednio zależą od wielkości zewnętrznego zaburzenia [$\chi_i = \chi_i(\lambda)$].

Dysponując m wymiarową zmienną bazą funkcyjną, można przedstawić zależne od zaburzenia orbitale Hartree-Focka $u_i(1; \lambda) = u_i(\lambda)$, wynikające z równania (4) w postaci

$$u_i(\lambda) = \sum_{j=1}^m c_{ij}(\lambda) \chi_j(\lambda),$$

która pozwala zapisać $u_i^{(0)}$ i $u_i^{(1)}$ jako

$$\begin{aligned} u_i^{(0)} &= \sum_{j=1}^m c_{ij}^{(0)} \chi_j^{(0)} \\ u_i^{(1)} &= \sum_{j=1}^m [c_{ij}^{(1)} \chi_j^{(0)} + c_{ij}^{(0)} \chi_j^{(1)}] \end{aligned}$$

gdzie $\chi_j^{(1)} = [(\partial \chi_j(\lambda)) / (\partial \lambda)]_{\lambda=0}$.

Jak widać, przy zastosowaniu m wymiarowej, zmiennej bazy funkcyjnej, orbital Hartree-Focka pierwszego rzędu $u_i^{(1)}$ rozwijany jest w rzeczywistości na układ $2m$ funkcji. Przechodząc natomiast do przypadku ustalonej bazy mamy $\chi_j^{(1)} = 0$ i orbital pierwszego rzędu jest kombinacją liniową tylko m funkcji $\chi_j^{(0)}$. Wobec powyższego możliwość poprawy zbieżności metody CHF poprzez wykorzystanie zmiennych baz funkcyjnych jest rzeczywiście realna, pod warunkiem jednak, że funkcje [$\chi_i(\lambda)$] przy braku zewnętrznego pola ($\lambda = 0$) będą stanowiły dobrą (z punktu widzenia dokładnej energii Hartree-Focka $E^{(0)}$) bazę dla problemu niezaburzonego. Ponadto efektywność zastosowania zmiennych baz w obliczeniach CHF zależy od charakteru zależności funkcji $\chi_i(\lambda)$ od wielkości zaburzenia λ [20–23]. Będzie to dokładnie omówione w drugiej części tej pracy.

W przypadku zmiennych baz funkcyjnych zachodzi również potrzeba uogólnienia schematu metody CHF [11].

METODA CHF W ZMIENNYCH BAZACH FUNKCYJNYCH

Metoda CHF (SCF) w ustalonych bazach funkcyjnych może być sformułowana bądź w tzw. ujęciu orbitalnym, które było przedstawione poprzednio, bądź też w ujęciu macierzowym [24]. Podejście orbitalne ma niewątpliwie zalety interpretacyjne, ale wymaga bezpośrednich obliczeń perturbowanych orbitali $u_i^{(1)}$. Ten etap nie występuje w ujęciu macierzowym, co jest korzystne z numerycznego punktu widzenia.

W tym wygodnym ujęciu macierzowym metoda CHF (SCF) została niedawno opracowana dla przypadku nieortogonalnych i bezpośrednio zależnych od zaburzenia baz funkcyjnych [11].

Rozważany jest, jak poprzednio, układ zamkniętopowłokowy z n podwójnie obsadzonymi orbitalami $[u_1, \dots, u_n] = u$. Orbitale te przedstawione są jako liniowe kombinacje m zmiennych, rzeczywistych funkcji bazy $[x_1, \dots, x_m] = x$, $x = x(\lambda)$

$$u = xT$$

gdzie kolumny macierzy $T(m \times n)$ są wektorami własnymi macierzy operatora Hartree-Focka i wynikają z rozwiązania macierzowego równania SCF HF przy spełnieniu warunków ortonormalności

$$\begin{aligned} hT &= ST\epsilon \\ T^+ST &= 1. \end{aligned}$$

Diagonalna macierz ϵ zawiera energie orbitalne, a S jest macierzą całek nakładania orbitali bazy $S_{ij} = \langle x_i | x_j \rangle$. Macierz T^+ jest transponowaną i sprzężoną macierzą T .

Wprowadzając macierz gęstości Focka-Diraca

$$R = TT^+$$

można równania SCF i warunki ortonormalności zapisać równoważnie jako

$$\begin{aligned} hRS &= SRh, \\ RSR &= R. \end{aligned} \tag{6}$$

Reprezentacja macierzowa operatora Hartree-Focka dana jest przez

$$h = f + G(R, g),$$

gdzie f reprezentuje w bazie x jednoelektronowy operator postaci

$$f = f^{(0)} + \lambda f^{(1)}.$$

Macierz G reprezentuje potencjał Hartree-Focka i zależy od macierzy gęstości R i supermacierzy g zawierającej całki dwuelektronowe*

$$G(R, g)_{ij} = \sum_{k,l}^m R_{kl} g_{ij, kl}$$

$$g_{ij, kl} = 2 \langle \chi_i \chi_k | \chi_j \chi_l \rangle - \langle \chi_i \chi_k | \chi_l \chi_j \rangle.$$

Całkowita energia elektronowa układu określona jest wyrażeniem

$$E = 2 \operatorname{Tr} [f + 0,5 G] R. \quad (7)$$

Pamiętając, że każda funkcja bazy zależy explicite od wielkości zewnętrznego zaburzenia, można elementy wszystkich macierzy rozwinąć w szeregi potęgowe względem λ

$$\begin{aligned} S &= S^{(0)} + \lambda S^{(1)} + \lambda^2 S^{(2)} + \dots \\ f &= f^{(0)} + \lambda f^{(1)} + \lambda^2 f^{(2)} + \dots \\ h &= h^{(0)} + \lambda h^{(1)} + \lambda^2 h^{(2)} + \dots \\ R &= R^{(0)} + \lambda R^{(1)} + \lambda^2 R^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

$$G = G(R^{(0)}, g^{(0)}) + \lambda [G(R^{(1)}, g^{(0)}) + G(R^{(0)}, g^{(1)})] + \dots$$

gdzie dla przykładu mamy w pierwszym rzędzie

$$S_{ij}^{(1)} = \langle \chi_i^{(1)} | \chi_j^{(0)} \rangle + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_j^{(1)} \rangle$$

$$f_{ij}^{(1)} = \langle \chi_i^{(1)} | f^{(0)} | \chi_j^{(0)} \rangle + \langle \chi_i^{(0)} | f^{(1)} | \chi_j^{(0)} \rangle + \langle \chi_i^{(0)} | f^{(0)} | \chi_j^{(1)} \rangle$$

i analogicznie dla pozostałych wielkości. W powyższych wyrażeniach

$$\begin{aligned} \chi_i^{(0)} &= \chi_i(0) \\ \chi_i^{(1)} &= [(\partial \chi_i(\lambda)) / (\partial \lambda)]_{\lambda=0} \end{aligned}$$

oraz górny indeks zero oznacza wielkości dla problemu niezaburzonego.

Podstawiając równania (8) do równań (6) otrzymamy po separacji rzędów względem potęg λ równania SCF z warunkami ortonormalności dla kolejnych rzędów rachunku zaburzeń. Dla pierwszego rzędu równania te mają postać

$$\begin{aligned} h^{(1)} R^{(0)} S^{(0)} + h^{(0)} R^{(1)} S^{(0)} + h^{(0)} R^{(0)} S^{(1)} &= S^{(1)} R^{(0)} h^{(0)} + S^{(0)} R^{(1)} h^{(0)} + S^{(0)} R^{(0)} h^{(1)} \\ R^{(1)} S^{(0)} R^{(0)} + R^{(0)} S^{(1)} R^{(0)} + R^{(0)} S^{(0)} R^{(1)} &= R^{(1)} \end{aligned}$$

Znając rozwiązanie dla problemu niezaburzonego $R^{(0)}$, można z ostatnich równań wyznaczyć macierz gęstości w pierwszym rzędzie $R^{(1)}$. Należy jednak zauważyć, że macierz operatora Hartree-Focka w pierwszym rzędzie zależy poprzez G od poszukiwanej macierzy $R^{(1)}$. Pociąga to za sobą konieczność iteracyjnego rozwiązywania równań pierwszego rzędu [11].

Podstawiając równania (8) do wyrażenia (7), otrzymamy dość złożone wyrażenia, określające kolejne poprawki energetyczne $E^{(k)}$. Wykorzystując wygodną i elegancką technikę operatorów rzutowych [11, 24] można wyrażenia te uprościć, otrzymując ostatecznie dla $E^{(1)}$ i $E^{(2)}$

$$E^{(1)} = 2 \text{Tr}[f^{(1)} + 0,5G(R^{(0)}, g^{(1)}) - h^{(0)}R^{(0)}S^{(1)}]R^{(0)}$$

$$E^{(2)} = 2 \text{Tr}[f^{(2)} - h^{(0)}R^{(0)}S^{(2)} + 0,5G(R^{(0)}, g^{(2)}) - 0,5h^{(1)}R^{(0)}S^{(1)}]R^{(0)} + \\ + \text{Tr}[f^{(1)} - h^{(0)}R^{(0)}S^{(1)} + G(R^{(0)}, g^{(1)}) - S^{(1)}R^{(0)}h^{(0)}]R^{(1)}.$$

W analogiczny sposób można wyprowadzić równania określające wyższe poprawki energetyczne, przy czym z powodu zależności funkcji bazy od wielkości zaburzenia będą one coraz bardziej złożone. Na przykład w wyrażeniu na $E^{(3)}$ wystąpi 16 różnych członów zawierających $\text{Tr } G(R^{(0)}, g^{(3)}) \cdot R^{(0)}$ [11].

Na zakończenie warto podkreślić, że przy przejściu do przypadku ustalonych baz funkcyjnych powyższe wyrażenia na $E^{(1)}$ i $E^{(2)}$ znacznie się upraszczają. Zerują się bowiem wszystkie pochodne funkcji bazy, co powoduje z kolei znikanie elementów macierzy g i S w pierwszym i drugim rzędzie oraz istotną redukcję macierzy $f^{(1)}$, $f^{(2)}$ i $h^{(1)}$.

ZAKOŃCZENIE

Rachunek zaburzeń Hartree-Focka jest bardzo dogodną metodą obliczania szeregu ważnych magnetycznych i elektrycznych własności atomów i molekuł. W praktycznych obliczeniach zmuszeni jesteśmy jednak do zastąpienia dokładnych rozwiązań Hartree-Focka przez przybliżone rozwiązania SCF uzyskane w skończone wymiarowych bazach funkcyjnych. Pojawia się wówczas problem zbieżności otrzymywanych wyników do odpowiedniej granicy Hartree-Focka.

W tradycyjnych obliczeniach metodą CHF w ustalonych bazach funkcyjnych zbieżność jest bardzo wolna, co powoduje konieczność stosowania baz funkcyjnych o bardzo dużych wymiarach.

Wykorzystanie w obliczeniach nie ustalonych, lecz bezpośrednio zależnych od zaburzenia, baz funkcyjnych istotnie poprawia zbieżność, dając tym samym określone korzyści numeryczne.

Koncepcja zmiennych baz funkcyjnych okazała się bardzo użyteczna w obliczeniach magnetycznych własności molekuł [20, 25]. Pierwsze próby wykorzystania tej idei w obliczeniach własności elektrycznych nie dały w pełni zadowalających rezultatów [21]. Przyczyn tego należy szukać w sposobie konstrukcji zmiennych baz zastosowanych w tych obliczeniach.

Ostatnio zaproponowano nową metodę konstrukcji zmiennych baz funkcyjnych, odpowiednich do obliczania polaryzowalności dipolowych [22] i kwadrupolowych [23]. Wyniki uzyskiwane w tych obliczeniach pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi i najdokładniejszymi, znanymi rezultatami metody CHF w bardzo dużych, lecz ustalonych bazach funkcyjnych. Metoda ta będzie omówiona w części II.

* Przyjęto następującą definicję całki dwuelektronowej

$$\langle \chi_i \chi_k | \chi_j \chi_l \rangle = \int \int \chi_i^*(1) \chi_k^*(2) (1/r_{12}) \chi_j(1) \chi_l(2) dv_1 dv_2.$$

Pragnę serdecznie podziękować Panu doc. dr hab. Andrzejowi J. Sadlejowi za dużą pomoc okazaną przy pisaniu tej pracy.

PIŚMIENNICTWO

1. Landau L., Lifszic E.: *Mechanika kwantowa*. PWN, Warszawa 1961.
2. Dawidow A. S.: *Mechanika kwantowa*. PWN, Warszawa 1967.
3. McWeeny R., Sutcliffe B. T.: *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, New York 1969.
4. Lipscomb W. N.: *MPT International Review of Science. Series One. Vol.1. Theoretical Chemistry*. Ed. A. D. Buckingham 1, 167, 1972.
5. Epstein S. T.: *Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics*. Ed. C. H. Wilcox, Academic Press, New York 1966.
6. Eyring H., Walter J., Kimball G. E.: *Chemia kwantowa*, PWN, Warszawa 1961.
7. Buckingham A. D.: *Advan. Chem. Phys.* 12, 107 (1967).
8. Killingbeck J.: *Reports on Progress in Physics* 40, 963 (1977).
9. Epstein S. T.: *The Variation Method in Quantum Chemistry*. Academic Press, New York 1974.
10. Epstein S. T., Sadlej A. J.: *Intern. J. Quantum Chem.* 15, 147 (1979).
11. Dodds J. L., McWeeny R., Sadlej A. J.: *Mol. Phys.* 34, 1779 (1977).
12. Sadlej A. J.: *Rachunek zaburzeń w metodzie Hartree-Focka. Rozprawa habilitacyjna*. Wydawnictwo UMK, Toruń 1972.
13. Langhoff P. W., Hurst R. P.: *Phys. Rev.* 139, A1415, 1965.
14. Stevens R. M., Pitzer R. M., Lipscomb W. N.: *J. Chem. Phys.* 38, 550 (1963).
15. Caves T. C., Karplus M.: *J. Chem. Phys.* 50, 3649 (1969).
16. Langhoff P. W., Karplus M., Hurst R. P.: *J. Chem. Phys.* 44, 505 (1969).
17. Lazzeretti P., Zanasi R.: *J. Chem. Phys.* 68, 832 (1978).
18. Reinsch E. A., Meyer W.: *Phys. Rev.* 18, A1793 (1978).
19. Lazzeretti P., Cadioli B., Pincelli U.: *Intern. J. Quantum Chem.* 10, 771 (1976).
20. Hladnik M., Pumpernik D., Zaucer M., Azman A.: *Chem. Phys. Lett.* 42, 361 (1976).
21. Moccia R.: *Chem. Phys. Lett.* 5, 260 (1970).
22. Sadlej A. J.: *Chem. Phys. Lett.* 47, 50 (1977).
23. Woliński K., Sadlej A. J.: *Chem. Phys. Lett.* 64, 51 (1979).
24. McWeeny R.: *Phys. Rev.* 126, 1028 (1961).
25. Ditchfield R.: *MTP International Review of Science. Phys. Chem., Series One. Molecular Structure and Properties*. Ed. A. D. Buckingham, G. Allen 2, 91.

РЕЗЮМЕ

В данной работе показано формализм метода возмущений Хартри-Фока для постоянных и переменных функций базисов. Рассмотрено существенную проблему сходимости (конвергенции). Была подчеркнута большая эффективность базисов переменных функций в расчете магнетических и электрических свойств многоэлектронных систем.

SUMMARY

In this paper, the Hartree-Fock perturbation theory (CHF) is described both for fixed and variable basis sets. For these cases, the problem of convergence is considered. A very high efficiency of the variable basis set approach in the calculation of magnetic and electric properties of many-electron systems, is stressed. It results from our previous studies.

