

Szczepan Roszak

2205904/1

OB LICZENIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ UKŁADÓW MOLEKULARNYCH
Z UWZGLEDNIENIEM EFEKTÓW RELATYWISTYCZNYCH

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

WROCLAW 1980

80101301012

Panu Profesorowi Henrykowi Chojnackiemu
serdecznie dziękuję za pomoc
i ciągłą opiekę okazywaną w trakcie
wykonywania tej pracy

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	5
<u>1.1. Cel i zakres pracy</u>	6
2. UKŁADY WIELOELEKTRONOWE	8
<u>2.1. Operator energii</u>	8
<u>2.2. Funkcja falowa</u>	10
<u>2.3. Relatywistyczne równania Diraca-Hartree-Focka dla układów zamkniętopowłokowych</u>	12
3. ELEMENTY MACIERZOWE W METODZIE SCF LCAS MS	16
<u>3.1. Całki jednoelektronowe</u>	17
<u>3.2. Całki dwuelektronowe</u>	18
4. OBLICZENIA WŁASNOŚCI UKŁADÓW MOLEKULARNYCH METODĄ DIRACA-HARTREE-FOCKA-ROOTHAANA	20
<u>4.1. Hamiltonian i baza atomowa</u>	20
<u>4.2. Obliczenia struktury elektronowej dwuatomowych układów molekularnych</u>	22
<u>a/ Obliczenia dla cząsteczki wodoru litu</u>	23
<u>b/ Obliczenia dla jonu BeH⁺</u>	29
<u>c/ Obliczenia dla jonu CH⁺</u>	35
<u>d/ Obliczenia dla cząsteczki BH</u>	45
<u>e/ Obliczenia dla cząsteczki NH</u>	45
<u>f/ Obliczenia dla cząsteczki HF</u>	49
<u>g/ Obliczenia dla cząsteczki Li₂</u>	49
<u>h/ Obliczenia dla jonów CO⁸⁺ i SiO¹⁶⁺</u>	56
<u>i/ Obliczenia dla układu modelowego TiH¹⁹⁺</u>	60
<u>j/ Obliczenia dla układu modelowego ZnH²⁷⁺</u>	60

<u>4.3. Dyskusja obliczeń przeprowadzonych metoda Diraca- Hartree-Focka-Roothaana</u>	66
5. ODDZIAŁYWANIA ATOM-ANTYATOM	72
<u>5.1. Równania Hartree-Focka-Diraca dla układu atom- antyatom</u>	72
<u>5.2. Potencjał oddziaływań wodór-antywodór</u>	75
6. SFORMUŁOWANIE METODY SCF LCAS MS W BAZIE FUNKCJI GAUSOWSKICH	78
7. PARAMETRIZACJA METOD PÓLEMPIRYCZNYCH W PRZYBLIŻENIU RELATYWISTYCZNYM	85
<u>7.1. Relatywistyczna metoda EHT</u>	85
<u>7.2. Relatywistyczna metoda CNDO</u>	87
8. METODA PSEUDOPOTENCJALU	90
<u>8.1. Walencyjne przybliżenie Hartree-Focka-Diraca</u>	90
<u>8.2. Relatywistyczny potencjał efektywny</u>	92
9. SCHEMAT OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH	95
<u>9.1. Całki jednoelektronowe</u>	95
<u>9.2. Jednocentrowe całki dwuelektronowe</u>	95
<u>9.3. Dwucentrowe całki dwuelektronowe</u>	96
a/ Całki wymiany	96
b/ Całki kulombowskie i hybrydowe	97
<u>9.4. Całkowanie numeryczne</u>	100
<u>9.5. Informacje na temat oprogramowania</u>	100
10. STRESZCZENIE	103
11. LITERATURA CYTOWANA	106

1. WPROWADZENIE

Efekty relatywistyczne badał już Sommerfeld [1] na gruncie starej teorii kwantów, jednakże dopiero w roku 1928, po wprowadzeniu przez Diraca [2] relatywistycznego równania dla elektronu, stało się możliwe zbudowanie relatywistycznej teorii układów wieloelektronowych. W 1935 r. zapoczątkowane zostały przez Swirles [3] badania w formalizmie relatywistycznych równań typu Hartree. W późniejszych latach wielu autorów zajmowało się teorią relatywistycznych równań Hartree-Focka jak Grant [4], Synek [5] Smith i Johnson [6], Kim [7], Leclercq [8], Lindgren i Rosén [9] oraz Oreg i Malli [10]. Pierwsze obliczenia tego typu zostały wykonane dla atomu miedzi przez Williamsa [11] w 1940 r. zaś do chwili obecnej przeprowadzono je dla atomów wszystkich pierwiastków, jak również dla kilkunastu atomów superciężkich. Wyniki takich obliczeń prezentowane są w kilku pracach przeglądowych [12-14] oraz zestawione w tablicach [15-17]. Relatywistyczne obliczenia metodami rachunku zaburzeń dla układów molekularnych zapoczątkowane zostały przez Ladika [18] i Kołosa [19], zaś metodą wariacyjną przez Pavlika i Blindera [20]. Obliczenia wariacyjne, oparte na równaniach Diraca-Focka przeprowadzone zostały dla szeregu wodorków (grupy Ia oraz IVb - VIIb), przy wykorzystaniu rozwinięcia jednocentrowego OCE (One Center Expansion) przez Mackrodta [21]. Obliczenia takie rozszerzono następnie na przypadek wodorków typu TiH_4 , MoH_2 , AlH [22-29].

Inną metodą, szeroko stosowaną w obliczeniach molekularnych, jest metoda Diraca-Slatera. W pierwotnej jej wersji, znanej pod

nazwą metody DVM (Discrete Variational Method), operator wymiany zastępuje się lokalnym operatorem Slatera [9]. Jako bazę stosowane są najczęściej numeryczne funkcje atomowe, otrzymane metodą Diraca-Slatera. W ten sposób badano szereg cząsteczek i jonów wieloatomowych, a wśród nich takie jak XF_2 , UO_2^{2+} , XF_6 ($X=W, Os, Ir, Pt, (110)$), H_2X ($X=B, Al, Ga, In, Tl$) [30-37]. Inną wersją metody Diraca-Slatera, którą stosowano w obliczeniach molekularnych, jest metoda $MS X_\alpha$ (Multiple Scattering X_α) [38-39]. Metoda ta, pierwotnie stosowana do cząsteczek C_2 i J_2 [40], została także rozszerzona na przypadek układów PbS i $PbSe$ [41].

Równania Diraca-Focka były również stosowane dla cząsteczek PbO [42], AuH , $AuCl$, HgH , $HgCl$ [43] oraz Au_2 i Xe_2 [44-46], natomiast funkcje falowe Diraca-Focka wykorzystywano także w badaniach oddziaływań w metodzie Kima-Gordona [47]. Nie są jednakże znane relatywistyczne obliczenia typu LCAO MO dla układów molekularnych.

1.1. Cel i zakres pracy

W ostatnich latach, w badaniach struktury elektronowej układów molekularnych, coraz więcej uwagi poświęca się efektom relatywistycznym, zwłaszcza w przypadku układów z ciężkimi atomami. Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości uwzględnienia tych efektów w formalizmie ab initio SCF LCAS MS dla dwuatomowych układów modelowych w bazie funkcyjnej typu Slatera. W przypadku dużych układów molekularnych, ze względu na trudności numeryczne, obliczenia w takiej bazie są praktycznie niewykonalne, przy czym wybranie innej bazy funkcyjnej winno umożliwić rozwiązanie tego

zagadnienia. W związku z tym w pracy podano sformułowanie metody SCF LCAS MS w gausowskiej bazie funkcyjnej.

Praktycznym ograniczeniem metod ab initio jest duży nakład pracy numerycznej i związane z tym koszty obliczeń. Dlatego też wzrastające zapotrzebowanie na obliczenia kwantowo-chemiczne dla dużych układów molekularnych skłania wielu autorów do poszukiwania prostszych i tańszych metod obliczeniowych. W niniejszej pracy podjęto próbę opracowania formalizmu niektórych metod półempirycznych oraz metody pseudopotencjału w bazie spinorów atomowych dla dużych cząsteczek chemicznych.

2. UKŁADY WIELOELEKTRONOWE

2.1. Operator energii

W przypadku układów wieloelektronowych konieczne jest stosowanie przybliżonego hamiltonianu, którego wadą jest jednakże to, że operatory takie nie są niezmiennicze względem transformacji Lorentza. Najczęściej stosowanym operatorem zawierającym poprawkę do oddziaływań dwuelektronowych jest operator Breit-Browna [48]

$$B(\mu, \nu) = -\frac{1}{2r_{\mu\nu}} \left[(\underline{\alpha}_\mu \cdot \underline{\alpha}_\nu) - \frac{(\underline{\alpha}_\mu \cdot \underline{r}_{\mu\nu})(\underline{\alpha}_\nu \cdot \underline{r}_{\mu\nu})}{r_{\mu\nu}^2} \right], \quad (2.1)$$

w którym pierwszy wyraz odpowiada oddziaływaniom magnetycznym, drugi zaś efektem retardacyjnym.

Znacznie bardziej skomplikowane są wyrażenia na operator energii, uwzględniające oddziaływania trój i więcej elektronowe [49] oraz poprawki promieniste [50]. Hamiltonian układu złożonego z N elektronów i A jąder jest wówczas postaci

$$H = \sum_{\mu=1}^N h(\mu) + \sum_{\mu < \nu} \left[\frac{1}{r_{\mu\nu}} + B(\mu, \nu) \right] + \sum_{\mu\nu\eta} H_{\mu\nu\eta}^{\text{III}} + \sum_i H_i^{\text{QED}} + \dots, \quad (2.2)$$

gdzie

$$h(\mu) = c \underline{\alpha}_\mu \cdot \underline{p}_\mu + c^2 \beta_\mu - \sum_{\alpha=1}^A Z_\alpha / r_{\alpha\mu}.$$

W równaniach tych Z_α jest ładunkiem jądra, $r_{\alpha\mu}$ oznacza odległość μ -tego elektronu od jądra α , $H_{\mu\nu\eta}^{\text{III}}$ jest operatorem oddziaływań trójelektronowych, zaś wyraz H_i^{QED} oznacza poprawki promieniste.

Hamiltonian ograniczony do dwu pierwszych wyrazów w (2.2)

można rozwinąć w szereg tak, iż zachowując wyrazy rzędu $(v/c)^4$ otrzymuje się [51] następujące zależności na poszczególne jego składowe:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{\mu} \frac{1}{2m} p_{\mu}^2 && \text{(energia kinetyczna)} \\
 &- \sum_{\mu} \frac{1}{8m^3c^2} p_{\mu}^4 && \text{(zmiana masy z prędkością)} \\
 &- \sum_{\mu} eV(r_{\mu}) && \text{(oddziaływanie elektrostatyczne z polem } V \text{ jąder)} \\
 &+ \sum_{\mu} \frac{e}{2m^2c^2} \underline{S}_{\nu} \cdot (-\nabla V(r_{\mu}) \times \underline{p}_{\mu}) && \text{(sprzężenie spin-orbita)} \\
 &+ \sum_{\mu} \frac{\pi e \hbar^2}{2m^2c^2} \delta(r_{\mu}) && \text{(wyraz darwinowski)} \\
 &+ \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} && \text{(oddziaływanie kulombowskie)} \\
 &- \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{2m^2c^2} \underline{p}_{\mu} \cdot \left(\frac{\underline{R} \cdot \underline{R}}{R^3} + \frac{1}{R} \right) \cdot \underline{p}_{\nu} && \text{(sprzężenie orbita-orbita)} \quad (2.3) \\
 &+ \sum_{\mu \neq \nu} \frac{e^2}{m^2c^2} \frac{1}{R^3} \underline{S}_{\nu} \cdot (\underline{R} \times \underline{p}_{\mu}) && \text{(sprzężenie spin-inna orbita)} \\
 &- \sum_{\mu, \nu \neq \mu} \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{R^3} \underline{S}_{\nu} \cdot (\underline{R} \times \underline{p}_{\nu}) && \text{(sprzężenie spin-inna orbita)} \\
 &- \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{m^2c^2} \underline{S}_{\mu} \cdot \left(\frac{3\underline{R} \cdot \underline{R}}{R^3} - \frac{1}{R^3} \right) \cdot \underline{S}_{\nu} && \text{(sprzężenie spin-spin)} \\
 &- \sum_{\mu < \nu} \frac{8\pi e^2}{3m^2c^2} \delta(R) \underline{S}_{\mu} \cdot \underline{S}_{\nu} && \text{(sprzężenie spin-spin)} \\
 &- \sum_{\mu < \nu} \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2c^2} \delta(R) && \text{(wyraz darwinowski),}
 \end{aligned}$$

w których $\underline{R} = \underline{r}_\mu - \underline{r}_\nu$ zaś $\rho(\underline{r})$ oznacza gęstość elektronową, natomiast

$$\nabla^2 V(\underline{r}) = -4\pi \rho(\underline{r}),$$

\underline{p} i \underline{S}_μ oznaczają we wszystkich przypadkach operator pędu i operator spinu, podczas gdy $\delta(\underline{R})$ jest deltą Diraca. Należy zaznaczyć, iż decydujący wkład do efektów relatywistycznych wnoszą wyrazy pochodzące od relatywistycznej zmiany masy elektronu, sprzężenie spinowo-orbitalne oraz poprawki darwinowskie.

2.2. Funkcja falowa

Relatywistyczną funkcję falową dla układu N-elektronowego można zapisać [52] w postaci wektora kolumnowego o 4^N składowych

$$\underline{\Psi} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \dots \\ \phi_{4^N} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

W przybliżeniu jednoelektronowym elementy wektora (2.4) są wyznacznikami postaci

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s_{1i}}(1) & \varphi_{2s_{2i}}(1) & \dots & \varphi_{Ns_{Ni}}(1) \\ \varphi_{1s_{1i}}(2) & \varphi_{2s_{2i}}(2) & \dots & \varphi_{Ns_{Ni}}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{1s_{1i}}(N) & \varphi_{2s_{2i}}(N) & \dots & \varphi_{Ns_{Ni}}(N) \end{vmatrix}, \quad (2.5)$$

gdzie φ_{ki} przyjmuje wartość od 1 do 4 i jest elementem zbioru utworzonego z N-elementowych kombinacji $\varphi_{1a_1}, \varphi_{2a_2}, \dots, \varphi_{Na_N}$, przy czym a_i może przyjmować wartości od 1 do 4. Funkcje φ_{ka} są składowymi jednoelektronowego spinora

$$\Psi_K(\mu) = \begin{pmatrix} \varphi_{K1}(\mu) \\ \varphi_{K2}(\mu) \\ \varphi_{K3}(\mu) \\ \varphi_{K4}(\mu) \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Definiując mnożenie dwóch spinorów jednoelektronowych za pomocą relacji

$$\Psi_K(\mu)\Psi_L(\nu) = \begin{pmatrix} \varphi_{K1}(\mu) \\ \varphi_{K2}(\mu) \\ \varphi_{K3}(\mu) \\ \varphi_{K4}(\mu) \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \varphi_{L1}(\nu) \\ \varphi_{L2}(\nu) \\ \varphi_{L3}(\nu) \\ \varphi_{L4}(\nu) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_{K1}(\mu)\varphi_{L1}(\nu) \\ \varphi_{K1}(\mu)\varphi_{L2}(\nu) \\ \varphi_{K1}(\mu)\varphi_{L3}(\nu) \\ \varphi_{K1}(\mu)\varphi_{L4}(\nu) \\ \varphi_{K2}(\mu)\varphi_{L1}(\nu) \\ \varphi_{K2}(\mu)\varphi_{L2}(\nu) \\ \dots \\ \varphi_{K4}(\mu)\varphi_{L4}(\nu) \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

spinor (2.5) można zapisać w postaci wyznacznika

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) \psi_2(1) \psi_3(1) \dots \psi_N(1) \\ \psi_1(2) \psi_2(2) \psi_3(2) \dots \psi_N(2) \\ \dots \\ \psi_1(N) \psi_2(N) \psi_3(N) \dots \psi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (2.8)$$

który jest analogiczny do wyznacznika Slatera w przypadku nierelatywistycznym.

2.3. Relatywistyczne równania Diraca-Hartree-Focka-Roothaana dla układów zamkniętopowłokowych

Zaniedbując wyrazy wyższego rzędu niż $(v/c)^2$, hamiltonian (2.2) można zapisać w postaci

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu} h(\mu) + \sum_{\mu < \nu} g_{\mu\nu}, \quad (2.9)$$

gdzie część dwuelektronowa jest równa

$$g_{\mu\nu} = 1/r_{\mu\nu} + B(\mu, \nu).$$

Jeżeli funkcja falowa jest dana w postaci wyznacznika (2.8), oraz gdy

$$\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl}, \quad (2.10)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad (2.11)$$

Średnią wartość energii wyrazić można równaniem

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{\text{zap}} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.12)$$

Pojawiające się w (2.12) elementy macierzowe są równe

$$\begin{aligned} H_i &= \langle \Psi_i(\mu) | h(\mu) | \Psi_i(\mu) \rangle, \\ J_{ij} &= \langle \Psi_i(\mu) | J_j(\mu) | \Psi_i(\mu) \rangle, \\ K_{ij} &= \langle \Psi_i(\mu) | K_j(\mu) | \Psi_i(\mu) \rangle, \end{aligned} \quad (2.13)$$

zaś operatory J_j i K_j zdefiniowane jako

$$\begin{aligned} J_j(\mu) \Psi(\mu) &= \left[\int \Psi_j^\dagger(\nu) \Psi_j(\nu) g_{\mu\nu} d\tau_\nu \right] \Psi(\mu), \\ K_j(\mu) \Psi(\mu) &= \left[\int \Psi_j^\dagger(\nu) \Psi(\nu) g_{\mu\nu} d\tau_\nu \right] \Psi_j(\mu). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Analogicznie jak w metodzie Roothaana [53], w formalizmie LCAS MS przyjmuje się, że spinory molekularne są liniową kombinacją czteroskładnikowych spinorów atomowych

$$\Psi_i = \sum_{p=1}^m c_{pi} \varphi_p, \quad (2.15)$$

przy czym warunek ortonormalności można w tym przypadku zapisać relacją

$$\sum_{pq} c_{pi}^* c_{qj} S_{pq} = \delta_{ij}, \quad (2.16)$$

w której

$$S_{pq} = \left\langle \varphi_p(\mu) \mid \varphi_q(\mu) \right\rangle . \quad (2.17)$$

Wstawiając (2.15) do (2.13), na elementy macierzowe otrzymuje się następująco

$$H_i = \sum_{pq}^* C_{pi}^* C_{qi} H_{pq} ,$$

$$J_{ij} = \sum_{pqrs} C_{pi}^* C_{rj}^* C_{qi} C_{sj} (pq|rs) , \quad (2.18)$$

$$K_{ij} = \sum_{pqrs} C_{pi}^* C_{rj}^* C_{qi} C_{sj} (pr|qs) ,$$

przy czym

$$H_{pq} = \left\langle \varphi_p(\mu) \mid h(\mu) \mid \varphi_q(\mu) \right\rangle ,$$

oraz

$$(pq|rs) = \iint \varphi_p^*(\mu) \varphi_q(\mu) g_{\mu\nu} \varphi_r^*(\nu) \varphi_s(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu .$$

W takim przypadku wyrażenie na energię elektronową przyjmuje postać

$$\mathcal{E} = \sum_{pq} P_{pq} H_{pq} + \sum_{pqrs} P_{pq} P_{rs} [(pq|rs) - (pr|qs)] , \quad (2.19)$$

w którym

$$P_{pq} = \sum_i^{\text{zap}} C_{pi}^* C_{qi}$$

są elementami macierzy gęstości.

Z minimum funkcyjonału, poprzez wariację spinorów molekularnych

$$\delta \Psi_i = \sum_p \delta c_{pi} \varphi_p, \quad (2.20)$$

otrzymuje się [53] układ równań Diraca-Hartree-Focka-Roothaana

$$\sum_{q=1}^n (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad ; \quad i=1, \dots, n, \quad (2.21)$$

w których

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} [(pq|rs) - (pr|qs)].$$

3. ELEMENTY MACIERZOWE W METODZIE SCF LCAS MS

Spinory atomowe Ψ_p występujące w (2.15) są wektorami postaci

$$\Psi_{nk m} = \begin{pmatrix} R_{nk+1}(r) \chi_{km}(\vartheta, \varphi) \\ i R_{nk-1}(r) \chi_{-km}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

w których wyrażenia

$$R_{nk\beta} = \begin{cases} r^{-1} P_{nk}(r) & \text{dla } \beta=1 \\ r^{-1} Q_{nk}(r) & \text{dla } \beta=-1 \end{cases},$$

oznaczają ich części radialne. P_{nk} i Q_{nk} są odpowiednio dużą i małą składową spinora, zaś część kąтова

$$\chi_{km} = \sum_{\sigma=\pm 1/2} C(\lambda \frac{1}{2} j; m-\sigma, \sigma) Y_{\lambda, m-\sigma}(\vartheta, \varphi) \phi_{\sigma}, \quad (3.2)$$

gdzie $C(\lambda \frac{1}{2} j, m-\sigma, \sigma)$ są współczynnikami Clebsha-Gordana, $Y_{\lambda, m-\sigma}$ oznacza harmoniki sferyczne, zaś ϕ_{σ} są dwuskładowymi spinorami

$$\phi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \phi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

przy czym występujące w (3.2) liczby kwantowe j i l są określone relacjami

$$\lambda = |k + 1/2| - 1/2 ,$$

$$j = |k| - 1/2 .$$

Dla spinorów (3.1) można następnie otrzymać wyrażenia na elementy macierzowe występujące w równaniach (2.21) .

3.1. Całki jednoelektronowe

W przypadku spinorów (3.1) , całki nakładania są równe

$$\langle \varphi_A | \varphi_B \rangle = \sum_{\sigma_A \sigma_B} \sum_{\beta_A \beta_B} \delta(\beta_A \beta_B) \delta(\sigma_A \sigma_B) \quad (3.4)$$

$$C(\lambda_A \frac{1}{2} j_A; m_A - \sigma_A, \sigma_A) C(\lambda_B \frac{1}{2} j_B; m_B - \sigma_B, \sigma_B)$$

$$\langle Y_{\lambda_A, m_A - \sigma_A}(\psi_A, \varphi_A) R_{A\beta_A}(r_A) | Y_{\lambda_B, m_B - \sigma_B}(\psi_B, \varphi_B) R_{B\beta_B}(r_B) \rangle .$$

Jeżeli natomiast operator jednoelektronowy zapisać w postaci

$$h = c \underline{\alpha} \cdot \underline{p} + h' , \quad (3.5)$$

gdzie

$$h' = c^2 \beta - \sum_i Z_i / r_i ,$$

wówczas

$$\langle \varphi_A | h | \varphi_B \rangle = C \langle \varphi_A | \underline{\alpha} \cdot \underline{p} | \varphi_B \rangle + \langle \varphi_A | h' | \varphi_B \rangle . \quad (3.6)$$

Działając z kolei operatorem energii kinetycznej $\underline{\alpha} \cdot \underline{p}$ na funkcję φ_{nkm} otrzymuje się

$$(\underline{\alpha} \cdot \underline{p}) \varphi_{nkm} = \begin{pmatrix} \chi_{km} r^{-1} \left[\frac{d}{dr} (r R_{nk-1}) - K R_{nk-1} \right] \\ -i \chi_{-km} r^{-1} \left[\frac{d}{dr} (r R_{nk+1}) + K R_{nk+1} \right] \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Ponieważ wyrażenie na $\langle \varphi_A | \underline{\alpha} \cdot \underline{p} | \varphi_B \rangle$ jest skomplikowane, wygodniej jest skorzystać z jawnej postaci R_{nk} . Element macierzowy $\langle \varphi_A | h' | \varphi_B \rangle$ jest natomiast równy

$$\langle \varphi_A | h' | \varphi_B \rangle = \sum_{\sigma_A \sigma_B} \sum_{\beta_A \beta_B} \delta(\beta_A \beta_B) \delta(\sigma_A \sigma_B) \delta(m_A m_B) \quad (3.8)$$

$$C(\lambda_A \frac{1}{2} j_A; m_A - \sigma_A, \sigma_A) C(\lambda_B \frac{1}{2} j_B; m_B - \sigma_B, \sigma_B) \langle \psi_{\lambda_A m_A - \sigma_A}(\varphi_A) R_{\beta_A \sigma_A}(r_A) | h' | \psi_{\lambda_B m_B - \sigma_B}(\varphi_B) R_{\beta_B \sigma_B}(r_B) \rangle.$$

3.2. Całki dwuelektronowe

Dwuelektronowe całki można zapisać w postaci sumy

$$(AB | q_{\mu\nu} | CD) = C_{ABCD} + M_{ABCD}, \quad (3.9)$$

gdzie

$$C_{ABCD} = (AB | 1/r_{\mu\nu} | CD),$$

zaś

$$M_{ABCD} = (AB | B(\mu, \nu) | CD).$$

Składową oddziaływania elektrostatycznego C_{ABCD} jest równa

$$C_{ABCD} = \sum_{\beta_A \beta_B} \sum_{\beta_C \beta_D} \sum_{\sigma_A \sigma_B} \sum_{\sigma_C \sigma_D} \delta(\beta_A \beta_B) \delta(\beta_C \beta_D) \quad (3.10)$$

$$\delta(\sigma_A \sigma_B) \delta(\sigma_C \sigma_D) \prod_{i=A,B,C,D} C(\lambda_i \frac{1}{2} j_i; m_i - \sigma_i, \sigma_i) I_{ABCD} ,$$

zaś element zawierający składowe oddziaływań magnetycznych można wyrazić [10] równaniem

$$M_{ABCD} = \sum_{\beta_A \beta_B} \sum_{\beta_C \beta_D} \sum_{\sigma_A \sigma_B} \sum_{\sigma_C \sigma_D} 2 \delta(\sigma_A + \sigma_C, \sigma_B + \sigma_D) \delta(\beta_A, \beta_B) \delta(\beta_C, -\beta_D) (-1)^{\frac{1}{2}(\beta_A + \beta_C)} (-1)^{1 - \sigma_A - \sigma_C} C\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1; \sigma_B, -\sigma_A\right) C\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1; \sigma_C, -\sigma_D\right) \prod_{i=A,B,C,D} C(\lambda_i \frac{1}{2} j_i; m_i - \sigma_i, \sigma_i) I_{ABCD} . \quad (3.11)$$

Występujące w powyższych relacjach wyrażenie I_{ABCD} jest zdefiniowane jako

$$I_{ABCD} = \left\langle R_{A\beta_A} Y_{\lambda_A} m_A - \sigma_A, R_{B\beta_B} Y_{\lambda_B} m_B - \sigma_B \mid 1/r_{\mu\nu} \mid R_{C\beta_C} Y_{\lambda_C} m_C - \sigma_C, R_{D\beta_D} Y_{\lambda_D} m_D - \sigma_D \right\rangle . \quad (3.12)$$

4. OBLICZENIA WŁASNOŚCI UKŁADÓW MOLEKULARNYCH METODĄ DIRACA-HARTREE-FOCKA-ROOTHAANA

4.1. Hamiltonian i baza atomowa

Operator energii (2.2) ma zbyt skomplikowaną postać aby mógł być zastosowany w obliczeniach molekularnych. W niniejszej pracy przyjęto zatem uproszczoną jego postać, ograniczoną w części wieloelektronowej do oddziaływań elektrostatycznych

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu} h_{\mu} + \sum_{\mu\nu} 1/r_{\mu\nu} \quad , \quad (4.1)$$

gdzie

$$h_{\mu} = c_{\alpha\mu} \cdot p_{\mu} + \beta_{\mu} mc^2 - \sum_{\alpha=1}^A Z_{\alpha} / r_{\alpha\mu} \quad .$$

W przeprowadzonych obliczeniach numerycznych przyjęto spinory atomowe postaci

$$\varphi_{nkm} = N \begin{pmatrix} R_{nk}(r) \chi_{km}(\vartheta, \varphi) \\ i \epsilon_{nk} R_{nk}(r) \chi_{-km}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix} \quad , \quad (4.2)$$

w których części kątowe były analogiczne jak dla atomów wodoropodobnych, zaś części radialne

$$R_{nk}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} (2n)!^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (4.3)$$

aprosymowano orbitalami typu Slatera. Stała \mathcal{E}_{nk} w (4.2), określona jest relacją

$$\mathcal{E}_{nk} = \frac{R_{nk-1}}{R_{nk+1}} \quad (4.4)$$

gdzie R_{nk-1} i R_{nk+1} oznaczają część odpowiednio małej i dużej składowej funkcji radialnej atomu wodoropodobnego, zawierających r w najwyższej potędze (tab. 4.1.).

Tab. 4.1. Równania dla \mathcal{E}_{nk} oraz stałe W i γ w przypadku atomowych powłok K i L [54]

Powłoka	\mathcal{E}_{nk}	W	γ
$1S_{1/2}$	$-(1-W)^{1/2}/(1+W)^{1/2}$		$\left[1 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2\right]^{1/2}$
$2S_{1/2}$	$-(1-W)^{1/2}/(1+W)^{1/2}$	$\left(\frac{1+\gamma}{2}\right)^{1/2}$	$\left[1 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2\right]^{1/2}$
$2P_{1/2}$	$-(1-W)^{1/2}/(1+W)^{1/2}$	$\left(\frac{1+\gamma}{2}\right)^{1/2}$	$\left[1 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2\right]^{1/2}$
$2P_{3/2}$	$-(1-W)^{1/2}/(1+W)^{1/2}$	$\frac{1}{2} \gamma$	$\left[4 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2\right]^{1/2}$

Prócz podanej definicji (4.4), w niektórych obliczeniach przyjmowano, że

$$\mathcal{E}_{nk} = \Delta R/n^2 \quad (4.5)$$

przy czym $\Delta R = \sqrt{|Ret - 1|}$, gdzie Ret oznacza iloraz nierelatywistycznych i relatywistycznych energii orbitalnych atomu [15].

Współczynnik normalizacji w (4.2) jest natomiast równy

$$N = 1 / \sqrt{1 + \epsilon_{nk}^2} \quad (4.6)$$

Przyjęcie spinorów atomowych z częścią radialną typu Slatera prowadzi do następującego wyrażenia na elementy macierzowe, związane z energią kinetyczną

$$\langle \psi_A | \alpha \cdot p | \psi_B \rangle = \sum_{\beta_A \beta_B} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^2 \beta_A \delta(\beta_A \beta_B) D_i(\beta_A, k_B, n_B) \quad (4.7)$$

$$C(\lambda_A \frac{1}{2} j_A ; m_A - \sigma, \sigma) C(\lambda_B \frac{1}{2} j_B ; m_B - \sigma, \sigma) S_{AB}^i ,$$

gdzie

$$S_{AB}^i = \langle R_{n_A k_A \beta_A}(r_A) Y_{\lambda_A m_A - \sigma_A}(\vartheta_A, \varphi_A) | 1/r_B^i | R_{n_B k_B \beta_B} Y_{\lambda_B m_B - \sigma_B}(\vartheta_B, \varphi_B) \rangle ,$$

przy czym

$$D_1 = \zeta_B \text{ zaś } D_2 = \beta k_B - n_B ,$$

natomiast pozostałe oznaczenia są takie jak w par. 3.

4.2. Obliczenia struktury elektronowej dwuatomowych układów molekularnych

W niniejszej pracy wykonano obliczenia struktury elektronowej dla wodorków LiH, BH, NH i HF, jonów wodorków BeH⁺, CH⁺, dla układów modelowych CO¹²⁺, SiO¹⁸⁺, TiH¹⁹⁺, ZnH²⁷⁺, oraz dla cząsteczki

Li_2 . Obliczenia te przeprowadzono dla kilku różnych baz funkcyjnych, nie przekraczających jednak bazy minimalnej. Ponieważ główną trudnością jest obliczanie dwucentrowych całek dwuelektronowych, wykonano także obliczenia relatywistyczne, w których całki te liczone były tak, jak w przypadku nierelatywistycznym. Dla poszczególnych wersji obliczeń przyjęto następujące oznaczenia: REL obliczenia relatywistyczne, NPREL niepełne relatywistyczne, REL obliczenia nierelatywistyczne. Uzyskane wyniki, porównano z dostępnymi informacjami literaturowymi.

a) Obliczenia dla cząsteczki wodorku litu

Obliczenia struktury elektronowej wodorku litu wykonano w trzech bazach funkcyjnych. W pierwszym przypadku (baza A) przyjęto wartości wykładników $\zeta_{1S_{\text{Li}}} = 2,7$, $\zeta_{2S_{\text{Li}}} = 0,65$, $\zeta_{1S_{\text{H}}} = 1,0$, w drugim (baza B) wartości wykładników wg Clementiego [55], wynosiły odpowiednio $\zeta_{1S_{\text{Li}}} = 2,69063$, $\zeta_{2S_{\text{Li}}} = 0,63931$, $\zeta_{1S_{\text{H}}} = 1,0$, natomiast w trzecim przypadku (baza C) $\zeta_{1S_{\text{Li}}} = 2,77076$, $\zeta_{2S_{\text{Li}}} = 0,6128524$, $\zeta_{1S_{\text{H}}} = 0,8667042$.

Wykonane obliczenia wskazują, że w przypadku energii orbitalnych, efekty relatywistyczne obniżają energie poziomów \mathcal{E}_1 i \mathcal{E}_2 zwiększając jednocześnie wartości energii \mathcal{E}_3 , przy czym wraz ze wzrostem międzyatomowej odległości, efekty te maleją. Z obliczeń wynika, że efekty relatywistyczne obniżają energię całkowitą cząsteczki LiH o około $0,0004$ [j.at.]. Należy zaznaczyć, że w przypadku niepełnych obliczeń relatywistycznych, energia całkowita jest niższa o około $0,0005$ [j.at.], co oznacza, że otrzymana poprawka do energii jest wyższa o $0,0001$ [j.at.] od poprawki uzyskanej dla

Tab. 4.2. Energie orbitalne ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , energia elektronowa E_{e1} oraz energia całkowita E_{tot} [j.at.] cząsteczki LiH otrzymane w bazie A dla różnych odległości międzyatomowych

$R[\text{Å}]$		1,2	1,4	1.595	1.7	1.8
ϵ_1	REL	-2,4102989	-2,4278036	-2,4443108	-2,4522157	-2,4590735
	NPREL	-2,4103516	-2,4278588	-2,4443651	-2,4522694	-2,4591259
	NREL	-2,4102743	-2,4277869	-2,4442963	-2,4522017	-2,4590592
ϵ_2	REL	-0,3069000	-0,3018091	-0,2934404	-0,2881873	-0,2829042
	NPREL	-0,3069383	-0,3018485	-0,2934758	-0,2882171	-0,2829359
	NREL	-0,3068505	-0,3017795	-0,2934225	-0,2881711	-0,2828960
ϵ_3	REL	0,0980372	0,0962611	0,0919474	0,0884908	0,0845342
	PPREL	0,0980227	0,0962556	0,0919423	0,0884802	0,0845295
	NREL	0,0978494	0,0961065	0,0918138	0,0883521	0,0844194
E_{e1}	REL	-9,23306	-9,07346	-8,94223	-8,88000	-8,82548
	NPREL	-9,23321	-9,07359	-8,94235	-8,88011	-8,82558
	NREL	-9,23264	-9,07305	-8,94183	-8,87960	-8,82508
E_{tot}	REL	-7,91012	-7,93951	-7,94691	-7,94616	-7,94352
	NPREL	-7,91026	-7,93964	-7,94703	-7,94627	-7,94362
	NREL	-7,90969	-7,93910	-7,94651	-7,94576	-7,94312

Tab. 4.3. Różnice energii orbitalnych $\Delta \epsilon^{\text{REL}} = \epsilon^{\text{REL}} - \epsilon^{\text{NREL}}$, $\Delta \epsilon^{\text{NPREL}} = \epsilon^{\text{NPREL}} - \epsilon^{\text{NREL}}$, oraz energii całkowitych $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{REL}} = E_{\text{tot}}^{\text{REL}} - E_{\text{tot}}^{\text{NREL}}$; $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{NPREL}} = E_{\text{tot}}^{\text{NPREL}} - E_{\text{tot}}^{\text{NREL}}$ [j.at] cząsteczki LiH w przypadku bazy A

R \bar{A}	1,2	1,4	1,595	1,7	1,8
$\Delta \epsilon_1^{\text{REL}}$	-0,0000246	-0,0000167	-0,0000145	-0,0000140	-0,0000143
$\Delta \epsilon_1^{\text{NPREL}}$	-0,0000773	-0,0000719	-0,0000688	-0,0000677	-0,0000667
$\Delta \epsilon_2^{\text{REL}}$	-0,0000495	-0,0000296	-0,0000179	-0,0000162	-0,0000082
$\Delta \epsilon_2^{\text{NPREL}}$	-0,0000878	-0,0000690	-0,0000533	-0,0000460	-0,0000399
$\Delta \epsilon_3^{\text{REL}}$	-0,0001878	-0,0001546	-0,0001336	-0,0001287	-0,0001148
$\Delta \epsilon_3^{\text{NPREL}}$	0,0005700	0,0001491	0,0001285	0,0001181	0,0001101
$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{REL}}$	-0,00043	-0,00041	-0,00040	-0,00040	-0,00040
$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{NPREL}}$	-0,00057	-0,00054	-0,00052	-0,00051	-0,00050

Tab. 4.4. Energie orbitalne i energia całkowita [j.at.] cząsteczki LiH otrzymane w przypadku różnych baz dla $R = 1,595 \text{ [\AA]}$

Baza	A		B		C	
	NPREL ϵ_{nk} wg. (4.6)	NREL	NPREL	NREL	NREL	NPREL
ϵ_1	-2,4469998	-2,4492226	-2,4492895	-2,4492362	-2,4457527	-2,4456693
ϵ_2	-0,2869676	-0,2936616	-0,2937136	-0,2936825	-0,2967074	-0,2966341
ϵ_3	0,0991629	0,0888252	0,0889504	0,0889608	0,0575870	0,0574531
E_{tot}	-7,95745	-7,94631	-7,94683	-7,94671	-7,95186	-7,95131
$E = E - E^{NREL}$			-0,00052	-0,00040		-0,00055

Tab. 4.5. Spinory molekularne cząsteczki LiH w obliczeniach REL, NPREL i NREL otrzymane w bazie A dla $R = 1,595 \text{ [Å]}$

Spinor molekularny	Obliczenia NREL			Obliczenia NPREL			Obliczenia REL		
	$1S_{Li}$	$2S_{Li}$	$1S_H$	$1S_{Li}$	$2S_{Li}$	$1S_H$	$1S_{Li}$	$2S_{Li}$	$1S_H$
σ_1	0,9968036	0,0170505	0,0021350	0,0068067	0,0170256	0,0021497	0,9968063	0,0170313	0,0021437
σ_2	0,1484212	-0,3627298	-0,7845730	0,1484048	-0,3626502	-0,7846334	0,1484132	0,3627469	-0,7845611
σ_3	-0,1144448	1,0889294	-0,8228754	-0,1144318	1,0889539	-0,8228155	-0,1144245	1,0889219	-0,8228844

Tab. 4.6. Populacje Mullikena odpowiadające spinorom $1S_{Li}$, $2S_{Li}$, $1S_H$ cząsteczki LiH otrzymane w bazach A, B i C

Spinor	Baza A			Baza B			Baza C	
	NREL	NPREL	REL	NREL	NPREL	REL	NREL	NPREL
$1S_{Li}$	1.9975	1.9975	1.9975	1.9979	1.9979	1.9979	1.9974	1.9974
$2S_{Li}$	0,5222	0,5220	0,5222	0,5205	0,5203	0,5205	0,2957	0,2957
$1S_H$	1,4803	1,4805	1,4803	1,4817	1,4818	1,4816	1,7069	1,7069

pełnych obliczeń relatywistycznych. Brak jest w literaturze obliczeń relatywistycznych dla cząsteczki LiH, ale wydaje się, że poprawka do energii winna być zawarta pomiędzy sumaryczną poprawką relatywistyczną atomów litu i wodoru $\Delta E_{\text{Li+H}}^{\text{REL}} = 0,00028$, oraz berylu $\Delta E_{\text{Be}}^{\text{REL}} = 0,00149$ [15] tak, iż wyniki obliczeń wydają się być jakościowo poprawne. Na uwagę zasługuje fakt, że wraz ze wzrostem odległości międzyatomowej, poprawki relatywistyczne nieznacznie maleją. Przyjęcie w obliczeniach wartości ϵ_{nk} wg. (4.5), z odpowiednio dobraną bazą (baza C), prowadzi do podobnej wartości poprawki relatywistycznej, jak uzyskana w innych bazach funkcyjnych. Porównanie trzech baz funkcyjnych wskazuje, że mają one tylko nieznaczny wpływ na otrzymywane wyniki.

b) Obliczenia dla jonu BeH⁺

Obliczenia struktury elektronowej jonu BeH⁺ wykonano w czterech bazach funkcyjnych. W pierwszym przypadku (baza A) przyjęto wartości wykładników

$$\zeta_{1S_{\text{Be}}} = 3,7, \quad \zeta_{2S_{\text{Be}}} = 1,12,$$

$$\zeta_{2P_{\text{Be}}} = 1,15, \quad \zeta_{1S_{\text{H}}} = 1,0, \quad \text{w drugim (baza B)} \quad \zeta_{1S_{\text{Be}}} = 3,7,$$

$$\zeta_{2S_{\text{Be}}} = 1,0, \quad \zeta_{2R_{\text{Be}}} = 0,90, \quad \zeta_{1S_{\text{H}}} = 1,0, \quad \text{w trzecim (baza C)}$$

$$\zeta_{1S_{\text{Be}}} = 3,5735136, \quad \zeta_{2S_{\text{Be}}} = 0,893378, \quad \zeta_{2P_{\text{Be}}} = 0,893378,$$

$1S_{\text{H}} = 0,8667042$. Obliczenia przeprowadzono również w bazie

$$\text{Clementiego (baza D)} \quad \zeta_{1S_{\text{Be}}} = 3,68478, \quad \zeta_{2S_{\text{Be}}} = 0,95603,$$

$$\zeta_{2P_{\text{Be}}} = 0,95603, \quad \zeta_{1S_{\text{H}}} = 1.$$

Energie orbitale są niższe niż uzyskane w obliczeniach nierelatywistycznych dla przypadku poziomów $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, przy

Tab. 4.7. Energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$, energia elektronowa E_{e1} oraz energia całkowita E_{tot} [j.at.] jonu BeH^+ otrzymane w bazie A dla różnych odległości międzyatomowych.

R [\AA]	1,07	1,31	1,42	1,56	1,8	
ϵ_1	REL		-5,1498821			
	NPREL	brak zbieżności	-5,157309	-5,1500373	-5,1412655	-5,1255864
	NREL	-5,1765431	-5,1568157	-5,1495367	-5,1407473	-5,1250130
ϵ_2	REL		-0,7331915			
	NPREL		-0,7541412	-0,7332761	-0,7080738	-0,6692140
	NREL	-0,8000784	-0,7539877	-0,7331622	-0,7080144	-0,6692633
ϵ_3	REL		-0,2880176			
	NPREL		-0,2885876	-0,2880346	-0,2874950	-0,2883439
	NREL	-0,2892687	-0,2885674	-0,2879475	-0,2873236	-0,2880484
ϵ_4	REL		-0,0086377			
	NPREL		0,0124991	-0,0087063	-0,0332552	-0,0657976
	NREL	0,0595188	0,0111249	-0,0101207	-0,0347463	-0,0674372
E_{e1}	REL		-16,28231			
	NPREL		-16,40516	-16,28251	-16,14342	-15,94147
	NREL	-16,72221	-16,40307	-16,28044	-16,14138	-15,93949
E_{tot}	REL		-14,79167			
	NPREL		-14,78936	-14,79187	-14,78655	-14,76552
	NREL	-14,74398	-14,78727	-14,78980	-14,78451	-14,76354

Tab. 4.8. Różnice energii orbitalnych i energii całkowitych [j.at.] (ozn. jak w tab. 4.3) uzyskane w obliczeniach relatywistycznych i nierelatywistycznych dla BeH^+ w przypadku bazy A

R [Å]	1,31	1,42	1,56	1,8
$\Delta \epsilon_1^{\text{REL}}$		-0,0003454		
$\Delta \epsilon_1^{\text{NPREL}}$	-0,0004933	-0,0005006	-0,000182	-0,0005734
$\Delta \epsilon_2^{\text{REL}}$		-0,0000293		
$\Delta \epsilon_2^{\text{NPREL}}$	-0,0001535	-0,0001139	-0,0000594	-0,0000493
$\Delta \epsilon_3^{\text{REL}}$		-0,0000701		
$\Delta \epsilon_3^{\text{NPREL}}$	-0,0000202	-0,0000871	-0,0001714	-0,0002955
$\Delta \epsilon_4^{\text{REL}}$		0,0014830		
$\Delta \epsilon_4^{\text{NPREL}}$	0,0013742	0,0014144	0,0014911	0,0016396
$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{REL}}$		-0,002000		
$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{NPREL}}$	-0,00209	-0,002070	-0,002040	-0,001980

Tab. 4.9. Energie orbitalne i energia całkowita [j.at.] dla jonu BeH^+ uzyskane w przypadku różnych baz funkcyjnych dla $R = 1,42 [\text{Å}]$

	NREL	NPREL	NPREL	NREL
	Baza B		Baza C	
ϵ_1	-5,1894470	-5,1899662	-5,2800841	-5,2796599
ϵ_2	-0,7348931	-0,7349898	-0,7226394	-0,7225381
ϵ_3	-0,3097051	-0,3096692	-0,3347823	-0,7225381
ϵ_4	-0,0649903	-0,0641164	-0,1532767	-0,1540281
E_{tot}	-14,77577	-14,77771	-14,72110	-14,71941
$E = E - E^{\text{NREL}}$		-0,00194		-0,00169

Tab. 4.10. Spinory molekularne jonu BeH^+ w obliczeniach REL, NPREL i NREL otrzymane w bazie A dla $R = 1,42 \left[\frac{\text{\AA}}{\text{\AA}} \right]$

Spinor molekularny	Obliczenia NREL				Obliczenia NPREL			
	$1S_{\text{Be}}$	$2S_{\text{Be}}$	$2P_{\text{Be}}$	$1S_{\text{H}}$	$1S_{\text{Be}}$	$2S_{\text{Be}}$	$2P_{\text{Be}}$	$1S_{\text{H}}$
σ_1	0,9957414	0,0172882	-0,0064246	-0,001129	0,9957576	0,0172107	-0,0064461	-0,0010837
σ_2	0,1774818	-0,4770194	-0,1093259	-0,6514304	0,1772825	-0,4763788	-0,1106365	-0,6515335
σ_3	0,1691551	-0,7869904	+0,6292825	0,4540923	0,1693043	-0,7872954	0,6294944	0,4527989
σ_4	-0,1212324	0,8073749	0,8560802	-0,9648238	-0,1211585	0,8074481	0,8557546	-0,9653567
	Obliczenia REL							
σ_1	0,9957562	0,172183	-0,0064455	-0,0010905				
σ_2	0,1773037	-0,4765135	-0,1107427	-0,6513846				
σ_3	0,1693081	-0,7873044	0,6294749	0,4528401				
σ_4	-0,1211333	0,8073597	0,8557551	-0,9654378				

Tab. 4.11. Populacje Mullikena odpowiadające spinorom $1S_{Be}$, $2S_{Be}$, $2P_{Be}$, $1S_H$ jonu BeH^+ otrzymane w bazach A, B i C

	Baza A		Baza B			Baza C	
	NREL	NPREL	REL	NREL	NPREL	NREL	NPREL
$1S_{Be}$	1,9949	1,9949	1,9949	1,9968	1,9969	1,9998	1,9998
$2S_{Be}$	0,7441	0,7426	0,7428	0,7684	0,7675	0,5883	0,5877
$2P_{Be}$	0,0668	0,0679	0,0679	0,0485	0,0489	0,0407	0,0410
$1S_H$	1,1942	1,1947	1,1943	1,1863	1,1868	1,3715	1,3712

czym jednocześnie energia poziomu ϵ_4 ulega podwyższeniu. Poprawka relatywistyczna do energii całkowitej jest rzędu 0,002 [j.at.] i zawarta jest w przedziale pomiędzy poprawką dla boru, a poprawką dla układu "beryl + wodór" tzn. $\Delta E_B = 0,00741 \gg \Delta E$
 $\Delta E_{Be+H} = -0,002$. Obliczenia w różnych bazach funkcyjnych prowadzą do niemal identycznych wyników. Przy zastosowaniu bazy Clementiego nie uzyskano jednak zbieżności w procesie iteracyjnym SCF.

c) Obliczenia dla jonu CH^+

Obliczenia struktury elektronowej jonu CH^+ wykonano w trzech bazach funkcyjnych: w bazie A z wykładnikami $\zeta_{1S_C} = 5,7$
 $\zeta_{2S_C} = 1,625$, $\zeta_{2P_C} = 1,625$, $\zeta_{1S_H} = 1,0$, w bazie B (Clementiego),
w której $\zeta_{1S_C} = 5,67263$, $\zeta_{2S_C} = 1,60833$, $\zeta_{2P_C} = 1,56788$,
 $\zeta_{1S_H} = 1,0$, oraz w bazie C gdy $\zeta_{1S_C} = 5,8140298$, $\zeta_{2S_C} = 1,8889383$,
 $\zeta_{2P_C} = 1,8889383$, $\zeta_{1S_H} = 0,8667042$.

Energie poziomów elektronowych we wszystkich przypadkach są niższe niż uzyskane w obliczeniach nierelatywistycznych. Poprawka relatywistyczna do energii jest równa -0,012 [j.at.] i spełnia relację $\Delta E_N = -0,02185 \gg \Delta E \gg \Delta E_{C+H} = -0,0107$. Efekt ten jest bardziej wyraźny ze wzrostem odległości międzyatomowej. Wybór bazy funkcyjnej nie wnosi również w tym przypadku istotnych zmian, zaś poprawki relatywistyczne w obliczeniach typu REL i NREL są prawie identyczne.

Tab. 4.12. Energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$, energia elektronowa E_{e1} oraz energia całkowita E_{tot} [j.at.] jonu CH^+ otrzymane w bazie A dla różnych odległości międzyatomowych

R [Å]		0,5	0,9	1,13	1,5	1,7
ϵ_1	REL			-12,0754641		
	NPREL	-12,5057586	-12,1362913	-12,0758061	-12,0212771	-11,9971480
	NREL	-12,5047370	-12,1328206	-12,0720727	-12,0169475	-11,9922826
ϵ_2	REL			-1,2708810		
	NPREL	-1,4828622	-1,3427270	-1,2710771	-1,1978761	-1,1714896
	NREL	-1,4823909	-1,3422537	-1,2707470	-1,1974270	-1,1707401
ϵ_3	REL			-1,0294089		
	NPREL	-1,2838241	-1,0954468	-1,0295389	-0,9104011	-0,8465713
	NREL	-1,2867516	-1,0956056	-1,0292307	-0,9092263	-0,8447242
ϵ_4	REL			0,1638060		
	NPREL	0,7572524	0,3794811	0,1636156	-0,0703310	-0,1494286
	NREL			0,1611524	-0,0732285	-0,1531086
E_{e1}	REL			-40,63727		
	NPREL	-42,92770	-41,23993	-40,63766	-39,92793	-39,63686
	NREL	-42,91937	-41,22895	-40,62624	-39,91501	-39,62254
E_{tot}	REL			-37,82748		
	NPREL	-36,57757	-37,71208	-37,82787	-37,81122	-37,76917
	NREL	-36,56925	-37,70111	-37,81645	-37,79830	-37,75485

Tab. 4.13. Różnice energii orbitalnych i energii całkowitych [j.at.] (ozn. jak w tab. 4.3.) uzyskane w obliczeniach relatywistycznych i nierelatywistycznych jonu CH⁺ w przypadku bazy A

R [Å]	0,5	0,9	1,13	1,5	1,7
$\Delta \epsilon_{1,REL}$			-0,003391		
$\Delta \epsilon_{1,NPREL}$	-0,0010216	-0,0034707	-0,0037334	-0,0043296	-0,0048654
$\Delta \epsilon_{2,REL}$			-0,0001340		
$\Delta \epsilon_{2,NPREL}$	-0,0004713	-0,0004733	-0,0003301	-0,0004491	-0,0007495
$\Delta \epsilon_{3,REL}$			-0,0001782		
$\Delta \epsilon_{3,NPREL}$	-0,0029275	-0,0001588	-0,0003082	-0,0011748	-0,0018471
$\Delta \epsilon_{4,REL}$			-0,0026536		
$\Delta \epsilon_{4,NPREL}$	-0,0092052	-0,0032443	-0,0024632	0,0028975	0,00368
ΔE_{REL}			-0,01103		
ΔE_{NPREL}	-0,00832	-0,01097	-0,01142	-0,01292	-0,1432
ΔE					

Tab. 4.14. Energie orbitalne i energia całkowita [j.at.] jonu CH^+ otrzymane w przypadku różnych baz dla $R = 1,13 [\text{Å}]$

Baza	NREL	NPREL	NREL	NPREL
		B		C
ϵ_1	-12,1250455	-12,1286666	-11,8368136	-11,8406570
ϵ_2	-1,2795940	-1,2798941	-1,2398915	-1,2404460
ϵ_3	-1,0288973	-1,0291430	-0,9901946	-0,9903122
ϵ_4	0,1493337	0,1516796	0,2029883	0,2009235
E_{tot}	-37,79592	-37,80699	-37,78896	-37,80129
$\Delta E = E - E^{\text{NREL}}$		-0,01107		-0,01233

Tab. 4.15. Spinory molekularne jonu CH^+ w obliczeniach REL, NPREL i NREL otrzymane w bazie A dla $R = 1,13 [\text{\AA}]$

Spinor molekularny	Obliczenia NREL				Obliczenia NPREL			
	$1S_C$	$2S_C$	$2P_C$	$1S_H$	$1S_C$	$2S_C$	$2P_C$	$1S_H$
Δ_1	0,9975295	0,0100865	-0,0046206	0,0025021	0,9975611	0,0099294	-0,0046367	0,0025663
Δ_2	0,2127434	-0,8121006	0,1216263	-0,3192448	0,2125449	-0,8115441	0,1205632	-0,3200259
Δ_3	0,0450967	-0,3431550	0,7893869	0,4911879	0,0454728	-0,3451072	0,7889271	0,4917609
Δ_4	0,1557947	-0,8809589	-0,6879146	1,1196657	0,1156877	-0,8806930	-0,6886279	1,1191827
	Obliczenia REL							
Δ_1	0,9975600	0,0099370	-0,0046354	0,0025580				
Δ_2	0,2125895	-0,8118741	0,1206787	-0,3195876				
Δ_3	0,0453983	-0,3447974	0,7889028	0,4918441				
Δ_4	0,1156447	-0,8805100	-0,6886356	1,1192714				

Tab. 4.16. Populacje Mullikena odpowiadające spinorom $1S_C$, $2S_C$, $2P_C$, $1S_H$ jonu CH^+ otrzymane w bazach A, B i C

	Baza A			Baza B		Baza C	
	NREL	NPREL	REL	NREL	NPREL	NREL	NPREL
$1S_{Be}$	2,0001	2,0001	2,0001	2,0003	2,0003	1,9977	1,9977
$2S_{Be}$	1,5758	1,5758	1,5763	1,5876	1,5875	1,4632	1,4637
$2P_{Be}$	1,4600	1,4583	1,4583	1,4645	1,4629	1,4899	1,4882
$1S_H$	0,9641	0,9657	0,9652	0,9476	0,9492	1,0492	1,0505

Tab. 4.17. Energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$, energia elektronowa E_{e1} oraz energia całkowita E_{tot} [j.at.] cząsteczki BH otrzymane w przypadku różnych baz dla $R=1,2325 [\text{Å}]$

	Baza A			Baza B		Baza C	
	NREL	NPREL	REL	NREL	NPREL	NREL	NPREL
ϵ_1	-7,7584742	-7,7597486	-7,7595063	-7,8419163	-7,8431736	-7,6339534	-7,6352116
ϵ_2	-0,5459567	-0,5465008	-0,5463194	-0,5578263	-0,5583258	-0,5424530	-0,5430432
ϵ_3	-0,2940719	-0,2935669	-0,2934839	-0,3104090	-0,3100044	-0,2611116	-0,2605747
ϵ_4	1,3548417	1,3562610	1,3562934	1,3183542	1,3196147	1,6031399	1,6044402
E_{e1}	-26,84846	-26,85295	-26,85245	-26,84460	-26,84912	-26,81586	-26,82054
E_{tot}	-24,70170	-24,70619	-24,70569	-24,69784	24,70230	-24,66909	-24,67377

Tab. 4.18. Różnice energii orbitalnych i energii całkowitych [j.at.] (ozn. jak w tab. 4.3.) uzyskane w obliczeniach relatywistycznych i nierelatywistycznych cząsteczki BH otrzymane w przypadku różnych baz dla $R=1,2325 [\text{Å}]$

	Baza A		Baza B	Baza C
	NPREL	REL	NPREL	NPREL
$\Delta\epsilon_1$	-0,0012744	-0,0010321	-0,0012573	-0,0012573
$\Delta\epsilon_2$	-0,0005441	-0,0003627	-0,0004995	-0,0005902
$\Delta\epsilon_3$	0,000505	0,000588	0,0004046	0,0005369
$\Delta\epsilon_4$	0,0014193	0,0014517	0,0012623	0,0013003
E_{tot}	-0,00449	-0,00399	-0,00452	-0,00468

Tab. 4.19. Spinory molekularne cząsteczki BH w obliczeniach REL, NPREL i NREL otrzymane w bazie A dla $R=1,232 \text{ [Å]}$

	$1S_B$	$2S_B$	$2P_B$	$1S_H$	$1S_B$	$2S_B$	$2P_B$	$1S_H$
	NREL				NPREL			
σ_1	-0,9975269	-0,0085070	0,0056531	-0,0075986	-0,9975436	-0,0084182	0,0056629	-0,0076349
σ_2	0,0981854	-0,1543610	-0,3691945	-0,7436254	0,0981251	-0,1542158	-0,3692743	-0,7436613
σ_3	0,1183502	-0,3895537	0,8840353	-0,3289024	0,1184141	-0,39020	0,8837313	-0,3284667
σ_4	-0,1749347	1,1961298	0,4856576	-1,0189149	-0,1748091	1,1959285	0,4861471	-1,0190208
	REL							
σ_1	-0,9975401	-0,0084401	0,0056593	-0,0076190				
σ_2	0,0980860	-0,1541218	-0,3696579	-0,7434738				
σ_3	0,1184676	-0,3903245	0,8835568	-0,3287155				
σ_4	-0,1748145	1,1959002	0,4861727	-1,0190774				

Tab. 4.20. Populacje Mullikena odpowiadające spinorom $1S_B$, $2S_B$, $2P_B$, $1S_H$ cząsteczki BH otrzymane w bazach A, B i C

	Baza A			Baza B		Baza C	
	NREL	NPREL	REL	NREL	NPREL	NREL	NPREL
$1S_B$	1,9992	1,9992	1,9992	1,9996	1,9996	1,9970	1,9970
$2S_B$	0,6037	0,6045	0,6047	0,6176	0,6186	0,4680	0,4686
$2P_B$	1,8259	1,8253	1,8253	1,8268	1,8263	1,8661	1,8656
$1S_H$	1,5712	1,5710	1,5708	1,5560	1,5560	1,6689	1,6687

d) Obliczenia dla cząsteczki BH

Obliczenia struktury elektronowej dla cząsteczki BH wykonano w trzech bazach funkcyjnych. W pierwszym przypadku (baza A) przyjęto wartości wykładników $\zeta_{1S_B} = 4,7$, $\zeta_{2S_B} = 1,3$, $\zeta_{2P_B} = 1,3$, $\zeta_{1S_H} = 1,0$, w drugim (baza B, Clementiego) $\zeta_{1S_B} = 4,67939$, $\zeta_{2S_B} = 1,28808$, $\zeta_{2P_B} = 1,21066$, $\zeta_{1S_H} = 1,0$, w trzecim (baza C) $\zeta_{1S_B} = 4,7471355$, $\zeta_{2S_B} = 1,42084$, $\zeta_{2P_B} = 1,4372666$, $\zeta_{1S_H} = 0,8667042$.

Energie poziomów elektronowych ϵ_1 , ϵ_2 , są niższe niż w obliczeniach nierelatywistycznych, zaś energie poziomów ϵ_3 , ϵ_4 są wyższe. Poprawka relatywistyczna do energii całkowitej wynosi $-0,00399$ [j.at.] i jest nieco niższa niż poprawka relatywistyczna dla boru ($\Delta E_B = 0,00439$) [j.at.]. Poprawki uzyskane w obliczeniach typu NPREL są zawsze niższe o około $-0,0005$ [j.at.] od poprawek uzyskanych w obliczeniach typu REL, zaś zmiana bazy nie wnosi w tym przypadku istotnych różnic. Obliczona poprawka relatywistyczna jest niższa od podanej przez Pyykkö i Desclaux [24], równej $0,08$ [j.at.].

e) Obliczenia dla cząsteczki NH

Obliczenia struktury elektronowej cząsteczki NH wykonano w bazie funkcyjnej z wykładnikami: $\zeta_{1S_N} = 6,7$, $\zeta_{2S_N} = 1,95$, $\zeta_{2P_N} = 1,95$, $\zeta_{1S_H} = 1,0$, dla odległości $R = 1,97$ [Å.]

Efekty relatywistyczne obniżają energie poziomów ϵ_1 , ϵ_4 , ϵ_5 , podwyższając jednocześnie energie poziomów ϵ_2 , ϵ_3 . Poprawka relatywistyczna do energii całkowitej wynosi $-0,04981$ [j.at.] i

Tab. 4.21. Energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5$, energia elektronowa E_{el} , energia całkowita E_{tot} [j.at.] oraz różnice pomiędzy odpowiednimi energiami ($\Delta\epsilon^{REL} = \epsilon^{REL} - \epsilon^{NREL}$, $\Delta\epsilon^{NPREL} = \epsilon^{NPREL} - \epsilon^{NREL}$) w przypadku cząsteczki NH dla odległości $R=1,97$ [Å]

	NREL	NPREL	REL	$\Delta\epsilon^{NPREL}$	$\Delta\epsilon^{REL}$
ϵ_1	-16,0385971	-16,0477824	-16,0474344	-0,009185	-0,008837
ϵ_2	-0,6321191	-0,6162349	-0,6161668	0,0158842	0,0159523
ϵ_3	-0,6052904	-0,5952019	-0,5950998	0,0100885	0,0101906
ϵ_4	-0,1242323	-0,165225	-0,1649179	-0,0409902	-0,0406856
ϵ_5	1,0000479	0,9974927	0,9975396	-0,0025552	-0,0025083
E_{el}	-55,10609	-55,15668	-55,15593		
E_{tot}	-53,22577	-53,27635	-53,27561	-0,05058	-0,04984

Tab. 4.22. Spinory molekularne cząsteczki NH w obliczeniach NREL, NPREL, REL dla odległości $R=1,97 [\text{Å}]$

	$1s_N$	$2s_N$	$2p_N^{1/2}$	$2p_N^{3/2}$	$1s_H$
	NREL				
α_1	0,9973375	0,0113551	-0,0027609	-0,0001004	-0,0001004
α_2	-0,0283336	0,0866497	0,3227294	0,8130747	0,3584530
α_3	-0,0409559	0,1561958	-0,9119090	0,3774368	-0,0450824
α_4	0,0681138	-0,2435563	0,2000767	0,4599689	-0,8682197
α_5	-0,2316199	0,9950608	0,1783368	0,0026961	-0,4047858
	NPREL				
α_1	0,9973765	0,0111961	-0,0027055	0,0045546	-0,0001064
α_2	0,0221821	-0,0943962	0,9561132	0,0048385	0,2186744
α_3	0,0410095	-0,1418847	0,0811705	-0,9390309	-0,2023097
α_4	0,0705758	-0,2504321	0,2362482	0,364508	-0,8935579
α_5	-0,2313390	0,9947856	0,1761056	-0,0215381	-0,4012353
	REL				
α_1	0,9973757	0,0111995	-0,0027059	0,0045543	-0,0001078
α_2	0,0222642	-0,0946780	0,9562835	0,0032309	0,2182083
α_3	0,0409556	-0,1416709	0,0794142	-0,9391437	-0,2024231
α_4	0,0705985	-0,2505190	0,2361433	0,3642375	-0,8936209
α_5	-0,2313371	0,9947674	0,1761224	-0,0215413	-0,4012916

Tab. 4.23. Populacje Mullikena odpowiadające spinorom $1S_N$, $2S_N$, $2P_N^{1/2}$, $2P_N^{3/2}$, $1S_H$
 cząsteczki NH

	NREL	NPREL	REL
$1S_N$	1,9956	1,9957	1,9957
$2S_N$	0,2488	0,2486	0,2486
$2P_N^{1/2}$	1,9487	1,9500	1,9500
$2P_N^{3/2}$	2,0002	1,9970	1,9970
$1S_H$	1,8067	1,8087	1,8086

jest nieco wyższa od poprawki relatywistycznej dla tlenu ($\Delta E_0 = -0,04021$) [j.at.]. Obliczenia typu REL i NPREL dają prawie identyczne wyniki.

f) Obliczenia dla cząsteczki HF

Obliczenia struktury elektronowej cząsteczki HF wykonano w bazie funkcyjnej z wykładnikami $\zeta_{1S_F} = 8,7$, $\zeta_{2S_F} = 2,6$, $\zeta_{2P_F} = 2,6$, $\zeta_{1S_H} = 1,0$, dla odległości $R = 0,9171$ [Å].

Z obliczeń wynika, że efekty relatywistyczne obniżają energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$, podwyższają zaś energie ϵ_4, ϵ_5 . Poprawka relatywistyczna do energii całkowitej wynosi $-0,27114$ [j.at.] i jest prawie identyczna w obliczeniach typu NPREL i REL.

g) Obliczenia dla cząsteczki Li₂

Obliczenia struktury elektronowej cząsteczki Li₂ wykonano w trzech bazach funkcyjnych. W pierwszym przypadku (baza A) przyjęto wartości wykładników $\zeta_{1S_{Li}} = 2,7$, $\zeta_{2S_{Li}} = 0,65$, w drugim (baza B, Clementiego) $\zeta_{1S_{Li}} = 2,69063$, $\zeta_{2S_{Li}} = 0,63931$, w trzecim (baza C) $\zeta_{1S_{Li}} = 2,74076$, $\zeta_{2S_{Li}} = 0,6128524$, dla odległości $R = 2,65$ [Å].

Przeprowadzone obliczenia dla cząsteczki Li₂ wskazują, że efekty relatywistyczne obniżają energię poziomów elektronowych $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, podnoszą zaś energię poziomu najwyższego. Poprawka relatywistyczna do energii wynosi $-0,00069$ [j.at.] w przypadku obliczeń typu REL oraz $-0,00092$ [j.at.] w przypadku obliczeń NPREL. Porównanie trzech baz funkcyjnych wskazuje, że mają one tylko nieznaczny wpływ na otrzymane wyniki.

Tab. 4.24. Energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6$, energia elektronowa E_{e1} , energia całkowita E_{tot} [j.at.] oraz różnice pomiędzy odpowiednimi energiami (ozn. jak w tab. 4.21.) w przypadku cząsteczki HF dla odległości $R = 0,9771[\text{Å}]$

	NREL	NPREL	REL	$\Delta\epsilon^{\text{NPREL}}$	$\Delta\epsilon^{\text{REL}}$
ϵ_1	-27,0397007	-27,0671962	-27,0662654	-0,027496	-0,026565
ϵ_2	-2,9277657	-3,0037547	-3,0022038	-0,075989	-0,0942723
ϵ_3	-0,9719743	-3,0037547	-0,9986652	-0,0270192	-0,0266909
ϵ_4	-0,5633144	-0,5356071	-0,5356863	0,0277073	0,0276281
ϵ_5	0,4022676	0,3520181	0,3519270	-0,0502495	-0,0503406
ϵ_6	4,3516443	4,2529615	4,2530714	-0,0986828	-0,0985729
E_{e1}	-104,30570	-104,57881	-104,57684		
E_{tot}	-99,11260	-99,38571	-99,38374	-0,27311	-0,27114

Tab. 4.25. Spinory molekularne cząsteczki HF w obliczeniach NREL, NPREL, REL dla odległości

$$R=0,9171 \text{ [Å]}$$

	$1S_F$	$2S_F$	$2P^{1/2}$	$2P^{3/2}$ $1/2$	$2P^{3/2}$ $3/2$	$1S_H$
	NREL					
ψ_1	0,9976415	0,0095435	-0,0031153	0,0057121	-0,0004816	0,0004264
ψ_2	-0,0197966	-0,1073028	-0,0201610	-0,0387827	-0,7085407	0,7627265
ψ_3	0,0448595	-0,0762200	-0,3075994	-0,9188380	-0,2534588	0,0485915
ψ_4	-0,0555753	+0,2082138	-0,9370434	0,2838475	-0,0209389	-0,0057281
ψ_5	-0,1963531	0,7480182	0,0445468	-0,3316374	0,4275679	0,2304060
ψ_6	-0,1610755	0,8714850	0,2615861	0,2250312	-0,5004757	-0,9073462
	NPREL					
ψ_1	0,9977052	0,0093219	-0,0029635	0,0056164	-0,0004516	0,0003016
ψ_2	-0,0150042	-0,1282019	-0,0311854	-0,1545349	-0,7140052	0,7816438
ψ_3	0,0451046	-0,1737844	-0,3321586	-0,9326774	-0,1214254	0,0337598
ψ_4	-0,0535969	0,2006919	-0,9300512	0,3059041	-0,0585244	-0,0060769
ψ_5	-0,1959365	0,7446072	0,0302532	-0,2753102	0,4616347	0,2355682
ψ_6	-0,1621892	0,8737983	0,2574412	0,1544513	-0,5088424	-0,8904429
	REL					
ψ_1	0,9977048	0,0093222	-0,0029651	0,0056136	-0,0004535	0,0003688
ψ_2	+0,0150681	0,1279766	0,0310014	0,1543957	0,7139857	-0,7815949

Tab. 4.25. c.d.

9	0,0450854	-0,173714	-0,3319855	-0,9327395	-0,1216124	0,0338016
5	-0,0535703	0,2005855	-0,9300960	0,3057963	-0,0587083	-0,0060904
4	0,1959076	-0,7444309	-0,0300485	0,2752695	-0,4618483	-0,2357006
2	-0,1622295	0,8740167	0,2575484	0,154504	-0,5086100	-0,890487

Tab. 4.26. Populacje Mullikena odpowiadające spinorom $1S_F$, $2S_F$, $2P_F^{1/2}$, $2P_F^{3/2}$, $1S_H$
cząsteczki HF

	NREL	NPREL	REL
$1S_F$	1,9989	1,9989	1,9989
$2S_F$	1,2737	1,2743	1,2738
$2P_F^{1/2}$	1,9451	1,9466	1,9465
$2P_F^{3/2}$	3,4974	3,5016	3,5020
$1S_H$	1,2650	1,2786	1,2787

Tab. 4.27. Energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$, energia elektronowa E_{e1} , oraz energia całkowita E_{tot} [j.at.] cząsteczki Li_2 otrzymane w przypadku różnych baz dla $R=2,65$ [Å]

	Baza A			Baza B		Baza C	
	NREL	NPREL	REL	NREL	NPREL	NREL	NPREL
ϵ_1	-2,6562354	-2,6563214	-2,6502328	-2,6645403	-2,6646249	-2,6604353	-2,6605316
ϵ_2	-2,4520507	-2,4521568	-2,4520547	-2,4604070	-2,4605118	-2,4574880	-2,4576050
ϵ_3	-0,2760310	-0,2760407	-0,2760028	-0,2810862	-0,2810958	-0,2909530	-0,2909642
ϵ_4	1,0767083	1,0768071	1,0768557	1,0908308	1,0909323	1,1278696	1,1279844
E_{e1}	-16,80140	-16,80232	-16,80209	-16,80900	-16,80990	-16,81835	-16,8193
E_{tot}	-15,00420	-15,00511	-15,00488	-15,01180	-15,01270	-15,02114	-15,02212

Tab. 4.28. Różnice energii orbitalnych i energii całkowitych [j.at.] (ozn. w tab. 4.3.)
 cząsteczki Li_2 otrzymane w przypadku różnych baz dla $R=2.65 [\text{Å}]$

	Baza A		Baza B	Baza C
	NPREL	REL	NPREL	NPREL
ΔE_1	-0,0000864	-0,0060026	-0,0000846	-0,0000963
ΔE_2	-0,0001061	-0,0000004	-0,0001048	-0,000117
ΔE_3	-0,0000097	-0,0000282	-0,0000096	-0,0000112
ΔE_4	0,0000988	-0,0001474	0,0001015	0,0001148
ΔE_{tot}	-0,00092	-0,00069	-0,00090	-0,00095

I
 U
 U

h) Obliczenia dla jonów CO^{8+} i SiO^{16+}

Obliczenia dla CO^{8+} przeprowadzono w bazie Clementiego:

$\zeta_{1S_C} = 5,67263$, $\zeta_{2S_C} = 1,60833$, $\zeta_{1S_O} = 7,65781$, dla odległości $R = 1,45 [\text{\AA}]$. Energie poziomów elektronowych są niższe niż uzyskane w obliczeniach nierelatywistycznych. Poprawka relatywistyczna do energii jest równa $-0,04761 [\text{j.at.}]$.

Obliczenia dla jonu SiO^{16+} przeprowadzono również w bazie Clementiego: $\zeta_{1S_{Si}} = 13,57450$, $\zeta_{2S_{Si}} = 4,51000$, $\zeta_{1S_O} = 7,65781$, dla odległości $R = 1,128 [\text{\AA}]$. Energie poziomów elektronowych uzyskane w tym przypadku są niższe od energii uzyskanych w obliczeniach nierelatywistycznych. Poprawka relatywistyczna do energii jest równa $-0,48151 [\text{j.at.}]$.

Porównanie wyników obliczeń wskazuje, że w przypadku jonu SiO^{16+} uzyskuje się poprawki relatywistyczne większe niż w przypadku jonu CO^{8+} . Poprawka do energii całkowitej jonu SiO^{16+} jest o rząd większa od poprawki dla jonu CO^{8+} .

Tab. 4.29. Energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, energia elektronowa E_{ei} oraz energia całkowita E_{tot} [j.at.] jonów CO^{8+} i SiO^{16+}

	Jon CO^{8+} $R=1,45$ [Å]			Jon SiO^{16+} $R=1,128$ [Å]			
	NREL	NPREL	REL	NREL	NPREL	REL	
ϵ_1	-27,8940702	-27,9106195	-27,9091452	-74,0408587	-74,0599863	-74,0569591	-
ϵ_2	-15,0336982	-15,0375809	-15,0367000	-7,0658081	-7,0702914	-7,0696967	57
ϵ_3	-2,9438178	-2,9441835	-2,9435895	30,3447074	30,1573997	30,1598322	-
E_{ei}	-106,66291	-106,71347	-106,71052	-128,75789	-129,24546	-129,23940	
E_{tot}	-89,14532	-89,19588	-89,19293	-89,35109	-89,83866	-89,83260	

Tab. 4.30. Różnice energii orbitalnych i energii całkowitych [j.at.] (ozn. jak w tab. 4.3.) uzyskane w obliczeniach relatywistycznych i nierelatywistycznych jonów CO^{8+} i SiO^{16+}

	Jon CO^{8+}		Jon SiO^{16+}	
	NPREL	REL	NPREL	REL
$\Delta\epsilon_1$	-0,016549	-0,015075	-0,019128	-0,0161004
$\Delta\epsilon_2$	-0,003882	-0,003002	-0,0004483	-0,0038886
$\Delta\epsilon_3$	-0,0003657	0,0002283	-0,187307	-0,1848750
ΔE_{tot}	-0,05056	-0,04761	-0,48757	-0,48151

Tab. 4.31. Spinory molekularne jonów CO^{8+} i SiO^{16+} w obliczeniach NREL, NPREL i REL

	$1s_{\text{C}}$	$2s_{\text{C}}$	$1s_{\text{O}}$	$1s_{\text{Si}}$	$2s_{\text{Si}}$	$1s_{\text{O}}$
	NREL			NREL		
σ_1	0,00000868	-0,0004109	-0,9999899	0,0000738	-0,0007733	1,00000013
σ_2	0,99838520	0,0072743	-0,0001855	0,3399495	0,8501055	-0,0010593
σ_3	-0,2311017	1,0250594	-0,0252770	0,9845885	-0,6019177	0,0009242
	NPREL			NPREL		
σ_1	0,0000875	-0,0004142	-0,9999899	0,0000736	-0,0007688	1,0000013
σ_2	0,9984095	0,0071670	-0,0001829	0,3413411	0,8492997	-0,0010618
σ_3	-0,2309720	1,0250544	-0,0252711	0,9840568	-0,6029723	0,0009267
	REL			REL		
σ_1	0,0000869	-0,0004114	-0,9999899	0,0000736	-0,0007688	1,0000013
σ_2	0,9984085	0,0071715	-0,0001829	0,3413073	0,8493204	-0,0010618
σ_3	-0,2309762	1,0250544	-0,0252684	0,9840685	-0,6029431	0,0009267

i) Obliczenia dla układu modelowego TiH¹⁹⁺

Obliczenia struktury elektronowej układu modelowego TiH¹⁹⁺ wykonano w bazie Clementiego $\zeta_{1S_{Ti}} = 21,44020$, $\zeta_{2S_{Ti}} = 7,68816$, $\zeta_{1S_H} = 1,0$.

W przypadku układu modelowego TiH¹⁹⁺ otrzymana poprawka relatywistyczna do energii całkowitej jest identyczna dla różnych odległości międzyatomowych i wynosi $-2,9415$ [j.at.]. Z obliczeń wynika, że w odległości równowagowej, dla wiązania TiH w cząsteczce TiH₄, efekty relatywistyczne nie mają wpływu na zmianę długości wiązania chemicznego.

j) Obliczenia dla układu modelowego ZnH²⁷⁺

Obliczenia struktury elektronowej układu modelowego ZnH²⁷⁺ przeprowadzono w bazie funkcyjnej z wykładnikami $\zeta_{1S_{Zn}} = 23,317$, $\zeta_{2S_{Zn}} = 10,9193$, $\zeta_{1S_H} = 1,0$, przy czym przyjęto arbitralnie, że odpychanie międzyjądrowe określone jest wzorem $5/R_{Zn-H}$.

Obliczenia dla układu ZnH²⁷⁺ wskazują, że poprawka relatywistyczna do energii całkowitej rośnie wraz z wzrostem odległości. Otrzymana zmiana poprawki relatywistycznej powoduje ekspansję wiązania chemicznego o setne części procenta. Obliczenia typu REL i NPREL dają prawie identyczne wyniki.

Tab. 4.32. Energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, oraz energia elektronowa E_{e1} [j.at.] jonu TiH^{19+} dla różnych odległości międzyatomowych

R [Å]		2,5	3,	3,5	4,
ϵ_1	REL	-222,5321986	-222,4966888	-222,4714560	-222,4525521
	NPREL	-222,5321992	-222,4966889	-222,4714560	-222,4525521
	NREL	-221,3722966	-221,3367858	-221,3115529	-221,2926487
ϵ_2	REL	-26,5327937	-26,4970773	-26,4718141	-26,4529053
	NPREL	-26,5327942	-26,4970774	-26,4718141	-26,4529053
	NREL	-26,3582043	-26,3224821	-26,2972178	-26,2783089
ϵ_3	REL	-4,3059119	-3,6744422	-3,2213943	-2,8812894
	NPREL	-4,3089430	-3,6769693	-3,2235609	-2,8831848
	NPREL	-4,3059534	-3,6744820	-3,2214285	-2,8813186
E_{e1}	REL	-529,09750	-528,95565	-528,85475	-528,77914
	NPREL	-529,09750	-528,95565	-528,85475	-528,77914
	NREL	-526,15602	-526,01416	-525,91325	-525,83764

Tab. 4.33. Różnice energii orbitalnych i energii całkowitych (ozn jak w tab. 4.3.) uzyskane w obliczeniach relatywistycznych i nierelatywistycznych dla jonu TiH^{19+}

$R[\text{Å}]$	2,5	3,	3,5	4,
REL	-1,1599020	-1,159903	-1,1630071	-1,1599034
NPREL	-1,1599026	-1,159903	-1,1630071	-1,1599034
REL	-0,174590	-0,174595	-0,174597	-0,174596
NPREL	-0,174590	-0,174595	-0,174597	-0,174596
REL	0,0000415	-0,0000398	-0,0000342	-0,0000292
NPREL	-0,0029896	-0,0024873	-0,0021324	-0,0018662
REL	-2,94149	-2,94149	-2,9415	-2,9415
NPREL	-2,94149	-2,94149	-2,9415	-2,9415

Tab. 4.34. Energie orbitalne $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, energia elektronowa E_{el} oraz energia całkowita E_{tot} [j.at.] jonu ZnH^{27+} dla różnych odległości międzyatomowych

R [Å]		2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
ϵ_1	REL	-408,9234518		-408,8339139	-408,8086903	-408,6458127
	NPREL	-408,9234543	-408,8693626	-408,8339140	-408,8086903	-408,6458127
	NREL	-407,1427730	-407,0886782	-407,0532292	-407,0280051	-406,8643085
ϵ_2	REL	-46,0661819		-45,9745562	-45,9492924	-45,9102280
	NPREL	-46,0661844	-46,0102722	-45,9745563	-45,9492924	-45,9102280
	NREL	-45,6373573	-45,5813735	-45,5456472	-45,5203818	-45,4808877
ϵ_3	REL	-7,3491144		-5,0855423	-4,4315404	-3,9396439
	NPREL	-7,3540201	-6,0029158	-5,0888227	-4,4337488	-3,9421033
	NREL	-7,3491003	-5,9990341	-5,0855958	-4,4309828	-3,9396827
E_{el}	REL	-948,89891		-948,53990	-948,43898	-948,03511
	NPREL	-948,89892	-948,68181	-948,53990	-948,439898	-948,03511
	NREL	-944,06702	-943,84979	-943,70786	-943,60695	-943,20057
E_{tot}	REL	-947,57597		-947,65749	-947,68302	-947,3736
	NPREL	-947,57598	-947,62346	-947,65749	-947,68302	-947,3736
	NREL	-942,74408	-942,79114	-942,8259	-942,85099	-942,5391

Tab. 4.35. Różnice energii orbitalnych i energii całkowitych (ozn. jak w tab. 4.3.) uzyskane w obliczeniach relatywistycznych i nierelatywistycznych dla jonu ZnH^{27+}

$R[\text{Å}]$	2.	2.5	3.	3.5	4.
$\Delta \epsilon_1$ REL	-1,78068		-1,78068	-1,78069	-1,7815042
$\Delta \epsilon_2$ NPREL	-1,78068	-1,78068	-1,78068	-1,78069	-1,7815042
$\Delta \epsilon_2$ REL	-0,428824		-0,428908	-0,428910	-0,4293403
$\Delta \epsilon_2$ NPREL	-0,428827	-0,428899	-0,428909	-0,428910	-0,4293403
$\Delta \epsilon_3$ REL	-0,0000141		0,0000535	-0,0005576	0,0000388
$\Delta \epsilon_3$ NPREL	-0,0049198	-0,0038817	-0,0032269	-0,002766	-0,0024206
ΔE_{tot} REL	-4,83189		-4,83204	-4,83203	-4,83454
ΔE_{tot} NPREL	-4,83190	-4,83202	-4,83204	-4,83294	-4,83454

Tab. 4.36. Spinory molekularne jonu ZnH^{27+} w obliczeniach NREL, NPREL i NREL otrzymane dla $R=3$ [8]

	$1S_{Zn}$	$2S_{Zn}$	$1S_H$	$1S_{Zn}$	$2S_{Zn}$	$1S_H$
	NREL			NPREL		
σ_1	-1,0462762	0,1153631	-0,0000708	-1,0470123	0,117600	-0,000724
σ_2	0,3944096	-1,1121773	-0,0013078	0,3916578	-1,1116632	-0,0012859
σ_3	0,0008893	-0,0029959	1,0000001	0,0008749	-0,0029690	1,0000002
	REL					
σ_1	-1,0470123	0,1176000	-0,0000723			
σ_2	0,3916578	-1,1116632	-0,0012855			
σ_3	0,0008747	-0,0029686	1,0000002			

I
G
I

4.3. Dyskusja obliczeń przeprowadzonych metodą Diraca-Hartree-Focka-Roothaana

Przeprowadzone przez różnych autorów obliczenia Diraca-Hartree-Focka wskazują, że poprawki relatywistyczne do energii całkowitej cząsteczki są praktycznie niezależne od rozmiarów bazy funkcyjnej. Oznacza to, że dodawanie nowych funkcji do bazy minimalnej zmienia energię całkowitą cząsteczki, ale nie zmienia energetycznych efektów relatywistycznych (tab. 4.37).

Tab. 4.37. Wpływ powiększania bazy funkcyjnej na efekty relatywistyczne wg Pyykkö [25,29]

Cząsteczka (jon)	Baza funkcyjna	Poprawka relatywistyczna do energii [j.at.]
BH	s+p	-0,009
	s+p+d	-0,008
	s+p+d+f	-0,008
AlH	s+p	-0,454
	s+p+d	-0,454
	s+p+d+f	-0,455
BaH ₂	s+p+d	-252,426
	s+p+d+f	-252,424
BaH ⁺	s+p	-252,432
	s+p+d	-252,421

Mozna zatem przypuszczać, że w bazie minimalnej uzyskuje się poprawną wartość poprawki relatywistycznej mimo, iż uzyskana energia całkowita daleka jest od wartości poprawnej. Dotychczasowe obliczenia, przeprowadzone w formalizmie Diraca-Hartree-Focka dla cząsteczek nie uwzględniają energii korelacji, a więc prowadzą do wyników conajwyżej odpowiadających jakością energii granicy Hartree-Focka.

W niniejszej pracy, obliczenia Diraca-Hartree-Focka-Roothaana wykonane zostały w bazach nie przekraczających bazy minimalnej. Uzyskane energie całkowite mogą więc znacznie różnić się od odpowiednich wartości eksperymentalnych, jak również od granicy Hartree-Focka (tab. 4.38.) , jednakże poprawki relatywistyczne winny być zbliżone do otrzymanych w innych obliczeniach.

Tab. 4.38. Porównanie wartości energii otrzymanych w niniejszej pracy, energii całkowitych granicy Hartree-Focka [59,60] , oraz energii eksperymentalnych [56-58] [j.at.] dla niektórych układów molekularnych

Układ	Niniejsza praca	Granica HF	Eksperyment
LiH	-7,94651	-7,98731	-8,075495
BeH ⁺	-14,78980	-14,85396	-14,94615
BH	-24,70170	-25,13147	-25,250854
CH ⁺	-37,82748	-37,9081	-38,080
NH	-53,22577	-54,97838	-55,259
HF	-99,11260	-100,0708	-100,478

Na wielkość energii może także mieć wpływ wybór spinorów atomowych, a w szczególności wybór współczynnika \mathcal{E}_{nk} . W przeprowadzonych obliczeniach przyjęto, że wartość \mathcal{E}_{nk} jest stała, co wydaje się poprawne w przypadku, gdy liczby kwantowe spełniają warunek $n = -k$, w innych zaś przypadkach założenie to jest spełnione tylko w pewnym obszarze (tzn. blisko lub daleko od jądra). W niniejszej pracy wartości \mathcal{E}_{nk} wybrano tak, by poprawnie były opisane obszary bardziej odległe od jądra i jednocześnie zbliżone do odległości równych długościom wiązań chemicznych. Taki wybór spinorów winien prowadzić do obniżenia wartości poprawki relatywistycznej. Wybór współczynnika \mathcal{E}_{nk} ma też wpływ na energię całkowitą. Niewłaściwy wybór \mathcal{E}_{nk} może zarówno podwyższać jak i obniżać wartość energii całkowitej, np. Kim [7] podaje przykład obliczeń dla atomu helu, gdzie obliczona energia całkowita jest niższa od wartości eksperymentalnej.

Przeprowadzone obliczenia energii orbitalnych wskazują, że energie te mogą być obniżane lub podwyższane przez efekty relatywistyczne. Energie spinorów wewnętrznych są zawsze obniżane, przy czym obniżenie to jest tym większe im większa jest liczba atomowa cięższego atomu w cząsteczce (tab. 4.38). Energie wyżej leżących poziomów elektronowych są w mniejszym stopniu obniżane, a nawet niekiedy mogą ulegać podwyższeniu. Obliczenia tu przeprowadzone wskazują na znaczne rozbieżności między obliczeniami relatywistycznymi (REL), a niepełnymi obliczeniami relatywistycznymi (NPREL).

Wyniki obliczeń poprawek relatywistycznych do energii całkowitej wskazują, że wartości ich są jakościowo poprawne (we wszystkich przypadkach mają one znak ujemny). Obliczenia relatywistyczne (REL) prowadzą do poprawki relatywistycznej mniejszej (co do

Tab. 4.39. Energie poziomu elektronowego σ_1 i poprawka relatywistyczna do tego poziomu w przypadku niektórych układów molekularnych

Układ	Energia poziomu [j.at.]	Poprawka relatywistyczna [j.at.]
LiH	-2,444310	-0,0000145
BeH ⁺	-5,1500373	-0,0005006
BH	-7,7595063	-0,0010321
CH ⁺	-12,0754641	-0,003391
NH	-16,0474344	-0,008837
HF	-27,0662654	-0,026565

wartości bezwzględnej) niż niepełne obliczenia relatywistyczne (NPREL). Zmiana wykładników stosowanych baz funkcyjnych ma niewielki wpływ na wartość poprawek relatywistycznych, przy czym wielkość ich nie ulega również wyraźnej zmianie w przypadku punktów leżących w okolicy równowagowej odległości atomów cząsteczki.

W przypadku obliczeń atomowych znana jest korelacja pomiędzy poprawką do energii całkowitej, a liczbą porządkową jądra [61]. Stwierdzono, iż dla układów molekularnych poprawkę relatywistyczną do energii [j.at.] można wyznaczyć z relacji

$$\Delta E = A e^{-r} \Delta E(Z+n) + B e^{-1/r} [\Delta E(Z) + n \Delta E(H)] \quad , \quad (4.8)$$

gdzie $E(Z+n)$ i $E(Z)$ oznaczają poprawkę dla pierwiastków o liczbach atomowych odpowiednio $Z+n$ i Z , $\Delta E(H)$ jest poprawką

relatywistyczną dla wodoru [j.at.], n oznacza liczbę atomów wodoru w cząsteczce, r jest eksperymentalną długością wiązania [j.at.] zaś A i B są stałymi, równymi odpowiednio

$$A = 2,3369773,$$

$$B = 1,2654911.$$

Występujące w (4.8) poprawki relatywistyczne dla atomów przyjęto wg obliczeń Desclaux [15] tak, iż błąd wyznaczonych w ten sposób poprawek relatywistycznych dla cząsteczek (tab.4.40) nie przekracza 10%.

Tab.4.40. Poprawki relatywistyczne do energii uzyskane dla niektórych cząsteczek chemicznych na podstawie korelacji (4.8) oraz wyniki obliczeń Pyykkö [34]

Cząsteczka	Poprawka relatywistyczna [j.at.]	Obliczenia Pyykkö	Błąd [%]
BH	-0,00792	-0,008	1,0
AlH	-0,4343	-0,455	4,3
GaH	-19,0258	-19,313	1,5
InH	-139,485	-140,403	0,7
TlH	-1319,68	-1318,301	0,1

Obliczenia równowagowych odległości atomów wskazują, że efekty relatywistyczne powodują zmiany długości wiązań chemicznych (tab. 4.41), przy czym może to być zarówno skrócenie jak i wydłużenie wiązania w stosunku do obliczeń nierelatywistycznych.

Tab. 4.41. Relatywistyczne obliczenia odległości równowagowych atomów wodoru od atomu centralnego [j.at.] w wybranych cząsteczkach chemicznych

Cząsteczka	Odległość równowagowa		Literatura
	REL	NREL	
TiH ₄	3,246	3,244	[24]
ZnH ₂	2,981	3,009	[29]
CrH ₆	2,731	2,722	[25]
HgH ₂	3,227	3,478	[29]

Np. dla układu modelowego ZnH^{27+} stwierdzono niewielką ekspansję długości wiązania.

W większości przypadków efekty relatywistyczne powodują, że w spinorach molekularnych, odpowiadających na najniższym energii orbitalnym, zwiększa się udział spinorów atomowych o najniższych liczbach kwantowych, natomiast w spinorach molekularnych, odpowiadających na najwyższym energii orbitalnym, daje się zauważyć efekt odwrotny.

Pewną miarę rozkładu ładunku można uzyskać z analizy populacyjnej Mullikena. W badanych przypadkach stwierdzono wzrost obsadzenia spinorów atomowych 1S, natomiast najwyraźniejsze zmiany w obsadzeniu spinorów, ale bez wyraźnych reguł, zauważono w przypadku spinorów o dużych wartościach głównej liczby kwantowej.

5. ODDZIAŁYWANIA ATOM-ANTYATOM

5.1. Równania Hartree-Focka-Diraca dla układu atom-antyatom

Funkcję falową opisującą leptony (elektrony i pozytrony) można zapisać w postaci iloczynu

$$\Psi = \phi^- \phi^+ , \quad (5.1)$$

gdzie ϕ^- i ϕ^+ oznaczają odpowiednie funkcje jednowyznacznikowe elektronów i pozytronów

$$\begin{aligned} \phi^- &= | \chi_1^- \chi_2^- \dots \chi_N^- | , \\ \phi^+ &= | \chi_1^+ \chi_2^+ \dots \chi_M^+ | . \end{aligned} \quad (5.2)$$

Funkcje $\chi_1^-, \chi_2^-, \dots$, oznaczone symbolem "-" opisują elektrony, zaś zawierające symbol "+" pozytrony. Obydwa zbiory są zbiorami spinorów jednoelektronowych, unormowanych i ortogonalnych.

Hamiltonian układu N-elektronów i M-pozytronów można zapisać równaniem

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mu=1}^N h_{\mu}^- + \sum_{\mu'=1}^M h_{\mu'}^+ + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N 1/r_{\mu\nu} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu'}^M \sum_{\nu'}^M 1/r_{\mu'\nu'} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^M 1/r_{\mu\nu} , \end{aligned} \quad (5.3)$$

gdzie

$$\begin{aligned}
 h_{\mu}^{-} &= c\alpha_{\mu} \cdot p_{\mu} + \beta_{\mu} mc^2 - Z_a/r_{a\mu} + Z_b/r_{b\mu} \quad , \\
 h_{\mu'}^{+} &= c\alpha_{\mu'} \cdot p_{\mu'} + \beta_{\mu'} mc^2 + Z_a/r_{a\mu'} - Z_b/r_{b\mu'}
 \end{aligned}
 \tag{5.4}$$

zaś wartość średnia energii (oznaczenia jak w paragrafie 3) jest równa

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{i'=1}^M H_{i'i'} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \\
 &+ \sum_{i'=1}^M \sum_{j'=1}^M (J_{i'j'} - K_{i'j'}) - \sum_{i=1}^N \sum_{j'=1}^M J_{ij'} \quad .
 \end{aligned}
 \tag{5.5}$$

Zatem dla zagadnienia wariacyjnego

$$\delta \left\{ E - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} S_{ij}^{-} - \sum_{i'=1}^M \sum_{j'=1}^M \lambda_{i'j'} S_{i'j'}^{+} \right\} = 0
 \tag{5.6}$$

otrzymuje się dwa układy równań Diraca-Hartree-Focka

$$\begin{aligned}
 F^{-} \chi_i^{-} &= \varepsilon_i \chi_i^{-} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, N \quad , \\
 F^{+} \chi_{i'}^{+} &= \varepsilon_{i'} \chi_{i'}^{+} \quad , \quad i' = 1, 2, \dots, M \quad ,
 \end{aligned}
 \tag{5.7}$$

z operatorami Hartree-Focka, zdefiniowanymi za pomocą relacji

$$\begin{aligned}
 F^{-} &= h^{-} + \sum_{i=1}^N (J_i - K_i) + \frac{1}{2} \sum_{j'=1}^M J_{j'} \quad , \\
 F^{+} &= h^{+} + \sum_{i'=1}^M (J_{i'} - K_{i'}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N J_j
 \end{aligned}$$

Spinory molekularne mogą być następnie aproksymowane kombinacjami liniowymi spinorów atomowych

$$\chi_i^+ = \sum_{q=1}^L c_{qi}^+ \varphi_q^+ \quad , \quad \chi_i^- = \sum_{p=1}^K \bar{c}_{pi}^- \varphi_p^- \quad , \quad (5.8)$$

zatem, po wstawieniu (5.8) do (5.5), a następnie poprzez wariację współczynników \bar{c}_{pi}^- , c_{qi}^+ otrzymuje się układ relatywistycznych równań Diraca-Hartree-Focka-Roothaana, które można zapisać jako

$$\sum_{p=1}^K \bar{c}_{pi}^- (F_{pq}^- - \epsilon_i S_{pq}^-) = 0 \quad , \quad i = 1, \dots, K \quad (5.9)$$

$$\sum_{q=1}^L c_{qi}^+ (F_{pq}^+ - \epsilon_{i'} S_{pq}^+) = 0 \quad , \quad i' = 1, \dots, K \quad ,$$

gdzie

$$F_{pq}^- = h_{pq}^- + \sum_{rs} P_{pq}^- \{ (pq|rs) - (pr|qs) \} - \frac{1}{2} \sum_{rs} P_{rs}^+ (pq|rs) \quad ,$$

$$F_{pq}^+ = h_{pq}^+ + \sum_{rs} P_{pq}^+ \{ (pq|rs) - (pr|qs) \} - \frac{1}{2} \sum_{rs} P_{rs}^- (pq|rs) \quad ,$$

zaś

$$P_{rs}^- = \sum_{i=1}^{zap} \bar{c}_{ri}^- c_{si}^- \quad , \quad P_{rs}^+ = \sum_{i'=1}^{zap} c_{ri'}^+ c_{si'}^+$$

Rozszerzając przedstawiony formalizm na przypadek oddziaływania konfiguracji, w miejsce funkcji (5.1) winna pojawić się suma iloczynów

$$\Psi = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \phi_{\alpha}^- \phi_{\alpha}^+ \quad , \quad (5.10)$$

gdzie ϕ_{α}^- , ϕ_{α}^+ są funkcjami wyznacznikowymi typu (5.2). Rozwiązanie zagadnienia własnego winno umożliwić zatem uwzględnienie energii korelacji.

Podany formalizm podobny jest do nieograniczonej metody Hartree-Focka (UHF) i w przypadku nierelatywistycznym może być w stosunkowo prosty sposób zrealizowany przy wykorzystaniu standardowych programów.

5.2. Potencjał oddziaływań wodór-antywodór

Badanie oddziaływań wodór-antywodór zostało zapoczątkowane przez Junkera i Bardsley'a [62], przy zastosowaniu metody wariacyjnej z uwzględnieniem 75 konfiguracji. Oddziaływania tego typu badał również Morgan i współpracownicy [63] oraz Kołos i współpracownicy [64]. W ostatnim przypadku wykazano, że potencjał oddziaływań silnie zależny jest od energii korelacji. Wydaje się, że efekty relatywistyczne mogą wywierać również wpływ na potencjał oddziaływań, zwłaszcza w przypadku dużych odległości wodór-antywodór.

W niniejszej pracy przeprowadzono obliczenia numeryczne dla układu wodór-antywodór przyjmując, że funkcja falowa

$$\Psi_{H-H} = 1S^- 1S^+, \quad (5.11)$$

gdzie $1S^-$ opisuje elektron, zaś $1S^+$ pozytron, przy czym obydwie funkcje są spinorami $1S$ typu (4.2) z wykładnikiem $\zeta = 1.0$. Wyniki otrzymane przy założeniu tak wąskiej bazy funkcyjnej, mogą mieć znaczenie jedynie jakościowe, wydają się jednakże wskazywać na udział efektów relatywistycznych w tego typu oddziaływaniach.

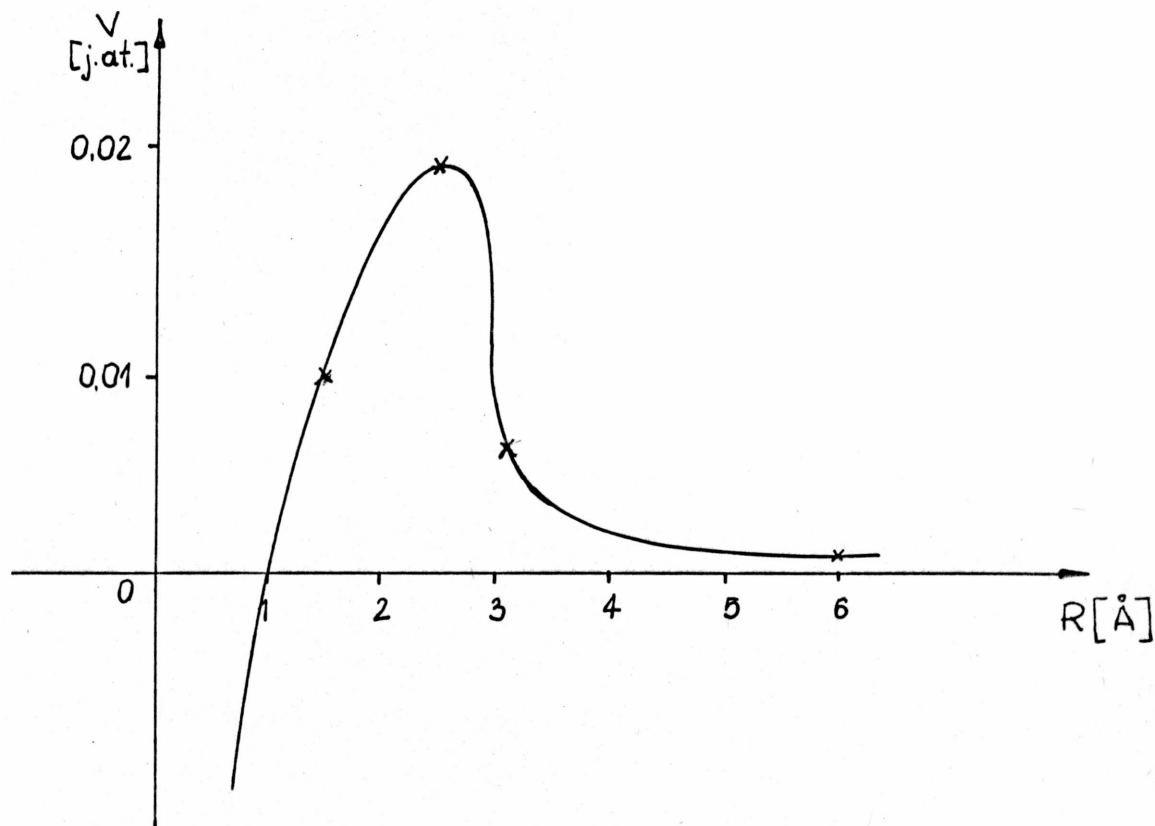
Tab. 5.1. Wartości energii elektronowej E_{el} [j.at.] uzyskane w obliczeniach relatywistycznych i nierelatywistycznych dla układu wodór-antywodór

R [Å]	E_{el}^{NREL}	E_{el}^{REL}
0,95	-0,0692161	-0,0692359
1,5	-0,3229606	-0,3229804
2,0	-0,4809209	-0,4809407
3,0	-0,6597465	-0,6597663
6,0	-0,8332736	-0,8332836
∞	-1,0	-1,00002

Tab. 5.2. Wartości energii oddziaływania V [j.at.] układu wodór-antywodór uzyskane w obliczeniach nierelatywistycznych ($V^{NREL} = E_{tot}^{NREL} + 1$) i relatywistycznych ($V^{REL} = E_{tot}^{REL} + 1.00002$)

R [Å]	V^{NREL}	V^{REL}
0,95	-0,1218476	-0,1218474
1,5	0,0103728	0,0103730
2,0	0,0190791	0,0190789
3,0	0,0069202	0,0069201
6,0	0,0000598	0,0000598
∞	0,0	0,0

Rys. 5.1. Zależność potencjału oddziaływania V^{NREL} w przypadku układu wodór-antywodór



Otrzymana zależność potencjału oddziaływania dla układu wodór-antywodór wydaje się interesująca, jednakże, jak wykazały dokładne obliczenia [64], nie jest on poprawny. Jest to efekt zbyt ubogiej bazy. Obliczenia dla przypadku układu wodór-antywodór są tak bardzo zależne od energii korelacji, że nawet przyjęcie 75 konfiguracji prowadzi jeszcze do niepoprawnego wyniku [62].

6. SFORMUŁOWANIE METODY SCF LCAS MS W BAZIE FUNKCJI GAUSSOWSKICH

Radialną część spinora (3.2) można przybliżyć za pomocą szeregu

$$R_{nk\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_p \sum_{p'nk\beta} g_{kp}(\mathbf{r}), \quad (6.1)$$

w którym

$$g_{kp}(\mathbf{r}) = N_{nk\beta}(\zeta_{kp}) r^{n_{kp}} \exp(-\zeta_{kp} r^2) \quad (6.2)$$

jest funkcją gaussowską ze stałą normalizacji [66] równą

$$N_{nk\beta}(\zeta_{kp}) = 2^{n_{kp}+1} \left[(2n_{kp}-1)!!^{-1/2} (2\pi)^{-1/4} \zeta_{kp}^{(2n_{kp}+1)/4} \right].$$

W przypadku funkcji $R_{nk\beta}$, element macierzowy zawierający składową operatora energii kinetycznej można następnie zapisać równaniem

$$\langle \Psi_A | C_{\underline{a} \cdot \underline{p}} | \Psi_B \rangle = C \sum_{\beta_A \beta_B} \sum_{\sigma} \sum_{pp'} \sum_{i=1}^3 \beta_B \sigma(\beta_A \beta_B) \sum_{p'nk\beta}^A \sum_{p'nk\beta}^B \quad (6.3)$$

$$D_i(\beta_B k_B p') C(\lambda_A \frac{1}{2} j_A; m_A - \sigma, \sigma) C(\lambda_B \frac{1}{2} j_B; m_B - \sigma, \sigma) S_{AB}^i,$$

gdzie $S_{AB}^i = \langle r_A^{-1} g_{k_A p} Y_{\lambda_A m_A - \sigma} | r_B^{-i-1} g_{k_B p'} Y_{\lambda_B m_B - \sigma} \rangle,$

i

$$D_1 = -2 \zeta k_{B P'} ,$$

$$D_2 = 0 ,$$

$$D_3 = k_B \beta_B + u k_{B P'} .$$

Całki nakładania oraz całki z operatorem \hat{h} , zdefiniowanym równaniem (3.5) są równe

$$\begin{aligned} & \langle R_{n_A \beta_A} Y_{\lambda_A m_A - \sigma_A} | \hat{O} | R_{n_B \beta_B} Y_{\lambda_B m_B - \sigma_B} \rangle = \quad (6.4.) \\ & = \sum_{P P'} \sum_{\rho \kappa \rho}^A \sum_{\rho \kappa \rho}^B \langle r_A^{-1} g_{\kappa \rho} Y_{\lambda_A m_A - \sigma_A} | \hat{O} | r_B^{-1} g_{\kappa \rho} Y_{\lambda_B m_B - \sigma_B} \rangle, \end{aligned}$$

gdzie $\hat{O} = 1$ dla całki nakładania, oraz $\hat{O} = \hat{h}$ dla przypadku gdy operator \hat{O} jest hamiltonianem. W przypadku bazy sferycznych funkcji gaussowskich [66] można zdefiniować, następujące wielkości

$$\begin{aligned} R_1 &= |A - B| , & R_2 &= |C - D| , \\ x_1 &= \zeta_A \zeta_B / (\zeta_A + \zeta_B) , & x_2 &= \zeta_C \zeta_D / (\zeta_C + \zeta_D) , \\ \underline{P} &= (\zeta_A \underline{A} + \zeta_B \underline{B}) / (\zeta_A + \zeta_B) , & \underline{Q} &= (\zeta_C \underline{C} + \zeta_D \underline{D}) / (\zeta_C + \zeta_D) , \\ u &= \zeta_A + \zeta_B , & v &= \zeta_C + \zeta_D , & (6.5.) \\ R &= | \underline{P} - \underline{Q} | , & x &= uv / (u + v) R^2 . \end{aligned}$$

Jeżeli transformację harmonik sferycznych o kąty (α, β, γ) przedstawić jako

$$P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} = \sum_{s=-l}^l D_l^{ms}(\alpha, \beta, \gamma) P_l^s(\cos \vartheta') e^{is\varphi'} \quad (6.6)$$

gdzie

$$D_l^{ms}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{im\alpha + is\gamma} d_l^m(\cos \beta)_{ms} \quad ,$$

wówczas

$$d_l^m(t)_{ms} = (l+m)! (l-m)! \sum_k \frac{(-1)^k \left(\frac{1-t}{2}\right)^{k-m/2+s/2} \left(\frac{1+t}{2}\right)^{l+m/2-s/2-k}}{(k)! (l-s-k)! (k+s-m)! (l+m-k)!} \quad ,$$

przy czym

$$d_{ms}^l(t) = d_l^m(t)_{-m-s} = (-1)^{l+m+s} d_l^m(-t)_{-m-s} = (-1)^{l+m+s} d_l^m(-t)_{m-s} \quad .$$

Definiując

$$f_{nlm}^A = r^{-l} g_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad , \quad (6.7)$$

całkę nakładania można następnie wyrazić równaniem

$$\langle f_{n_a l_a m_a}^A | f_{n_b l_b m_b}^B \rangle = \sum_{s=-\min(l_a, l_b)}^{\min(l_a, l_b)} D_{l_a}^{m_a s} (PA) D_{l_b}^{m_b s} (PB) S_{n_a l_a n_b l_b}^s(\zeta_a, \zeta_b, R_1) \quad (6.8)$$

gdzie dla $n_a = n_b = 0$ i $l_a \leq l_b$

$$S_{l_a l_b}^s(\zeta_a, \zeta_b, R_1) = \left(\frac{\pi}{\zeta_a + \zeta_b}\right)^{1/2} e^{-x_1} \left(\frac{\zeta_b R_1}{\zeta_a + \zeta_b}\right)^{l_a - l_b} \left(\frac{1}{\zeta_a + \zeta_b}\right)^{l_b} \sum_{k=0}^{l_b - |s|} A_{l_a l_b k}^s X_1^k$$

przy czym

$$A_{l_a l_b k}^s = \frac{(-1)^k (l_a + |s|)! (l_b + |s|)! (2l_b - 2k - 1)!!}{k! (l_a - k + s)! (l_b - k + s)! 2^{l_b - k} (l_a - l_b + k)!} \quad ;$$

zaś dla $l_a > l_b$

$$S_{l_a l_b}^s(\zeta_a, \zeta_b, R_1) = (-1)^{l_b - l_a} S_{l_b - l_a}^s(\zeta_a, \zeta_b, R_1).$$

W przypadku niezerowych n_a i n_b

$$S_{n_a l_a n_b l_b}^s(\zeta_a, \zeta_b, R_1) = \left(-\frac{\partial}{\partial \zeta_a}\right)^{n_a} \left(-\frac{\partial}{\partial \zeta_b}\right)^{n_b} S_{l_a l_b}^s(\zeta_a, \zeta_b, R_1). \quad (6.9)$$

Całki odpychania jądrowego są równe

$$\begin{aligned} (f_{n_a l_a m_a}^A | 1/R_c | f_{n_b l_b m_b}^B) &= \sum_{s=-l_a}^{l_a} \sum_{s'=-l_b}^{l_b} D_{l_a}^{m_a s^*} (PA) D_{l_b}^{m_b s'} (PB) \quad (6.10) \\ &J_{n_a l_a n_b l_b}^{s s'}(\zeta_a, \zeta_b, R_1, R_c), \end{aligned}$$

dla $n_a = n_b = 0$

$$\begin{aligned} J_{n_a l_a n_b l_b}^{s s'}(\zeta_a, \zeta_b, R_1, R_c) &= \left(\frac{2\pi}{\zeta_a + \zeta_b}\right) e^{-x_1} \sum_{k=0}^{l_a + l_b} \sum_{q=0}^{[2(l_a + l_b - k)]} \left(\frac{1}{\zeta_a + \zeta_b}\right)^{q+k/i} \\ &V_{kq}^{l_a m_a l_b m_b 0}(PA, PB, CP, \zeta_a, \zeta_b, R_1) Y_{qk}(y) \quad ; \end{aligned}$$

gdzie

$$V_{kq}^{l_a m_a l_b m_b M}(PA, PB, PP') = \left(\frac{-x_1}{\zeta_a + \zeta_b}\right)^{-q} \left(\frac{\zeta_b R_1}{\zeta_a + \zeta_b}\right)^{l_a} \left(\frac{-\zeta_a R_1}{\zeta_a + \zeta_b}\right)^{l_b - k}$$

$$\begin{aligned}
 & \langle R_{n_c k_c}(\nu) Y_{\lambda_c m_c - \sigma_c}(\nu) R_{n_D k_D}(\nu) Y_{\lambda_D m_D - \sigma_D}(\nu) \rangle = \quad (6.11) \\
 & \sum_{PP'QQ'} \sum_{\zeta^A} \sum_{\zeta^B} \sum_{\zeta^C} \sum_{\zeta^D} \left\langle f_{n_a l_a m_a}^A(\mu) f_{n_b l_b m_b}^B(\mu) \right. \\
 & \left. | 1/r_{\mu\nu} | f_{n_c l_c m_c}^C(\nu) f_{n_D l_D m_D}^D(\nu) \right\rangle .
 \end{aligned}$$

Dla przypadku gdy $n_a = n_b = n_c = n_d = 0$, całki dwuelektronowe wyrażają się relacją

$$\begin{aligned}
 I_{ABCD} &= \langle f_{nlm}^A(\mu) f_{nlm}^B(\mu) | 1/r_{\mu\nu} | f_{nlm}^C(\nu) f_{nlm}^D(\nu) \rangle = e^{-x+x'} \\
 & \sum_{k=0}^{l_a+l_b} \sum_{k'=0}^{l_c+l_d} \sum_{M=-\min(kk')}^{\min(kk')} \sum_{q=0}^{\lfloor \frac{1}{2}(l_a+l_b-k) \rfloor} \sum_{q'=0}^{\lfloor \frac{1}{2}(l_a+l_b-k) \rfloor} V_{kq}^{l_a m_a l_b m_b M} (P_A, P_B, P_P', \zeta_a, \zeta_b, R_1) \\
 & V_{k'q'}^{l_c m_c l_d m_d -M} (Q_C, Q_P, Q_Q, \zeta_c, \zeta_d, R_2) X_{qkq'k'}^m(u, \nu, R) , \quad (6.12)
 \end{aligned}$$

w której funkcję $X_{NLN'L'}^M$ dla $N = N' = 0$ można zapisać równaniem

$$X_{LL'}^M(u, \nu, R) = \frac{(2\pi)}{u\nu(u+\nu)} \left(\frac{\nu R}{u+\nu} \right)^{L-L'} \left(\frac{1}{u+\nu} \right)^{L'} \sum_{j=0}^{L'-M} A_{LL'j}^M X^j F_{L,j}(x)$$

$L \gg L'$,

$$\sum_{j=0}^{l_a} - \left(\frac{\zeta_a}{\zeta_b} \right)^j \sum_{s=-j+q}^{j+q} \sum_{s'=-k+q-j}^{k+q-j} D_{l_a}^{m_a s^*} (PA) D_{l_b}^{m_b s'} (PB) D_k^{s, -s'} (PP')$$

$$C(kj_a j_b ; s, s') \begin{pmatrix} l_a + |s| \\ j + q + |s| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b + |s'| \\ k + q - j + |s'| \end{pmatrix}.$$

Gdy $n_a > 0$ i $n_b > 0$ wówczas

$$J_{n_a l_a n_b l_b}^{ss'}(\zeta_a, \zeta_b, R, R_c) = - \left(\frac{\partial}{\partial \zeta_a} \right)^{n_a} \left(- \frac{\partial}{\partial \zeta_b} \right)^{n_b} J_{l_a l_b}^{ss'}(\zeta_a, \zeta_b, R, R_c),$$

przy czym

$$Y_{qk}(y) = \sum_{i=0}^q q! / i! y^{i+(k/2)} F_{k+i}(y),$$

zaś

$$F_u(t) = \int_0^{-1} s^{2n} e^{-ts^2} ds.$$

Całki dwuelektronowe zawierają wyrazy I_{ABCD} równe

$$I_{ABCD} = \langle R_{n_A k_A}(\mu) Y_{\lambda_A m_A} \sigma_A(\mu) R_{n_B k_B}(\mu) Y_{\lambda_B m_B} \sigma_B(\mu) | 1/r_{\mu\nu} |$$

gdzie $L' > L$

$$X_{LL'}^M(u, \vartheta, R) = (-1)^{L'-L} X_{LL'}^M(\vartheta, u, R),$$

zaś dla niezerowych N i N'

$$X_{LL'}^M(u, \vartheta, R) = \left(\frac{-\partial}{\partial u}\right)^N \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta}\right)^{N'} X_{LL'}^M(u, \vartheta, R).$$

W przypadku niezerowych wartości dużych liczb kwantowych, całkę dwuelektronową można zapisać równaniem

$$I_{ABCD} = \left(-\frac{\partial}{\partial \zeta_a}\right)^{n_a} \left(-\frac{\partial}{\partial \zeta_b}\right)^{n_b} \left(-\frac{\partial}{\partial \zeta_c}\right)^{n_c} \left(-\frac{\partial}{\partial \zeta_d}\right)^{n_d} \quad (6.13)$$

$$\langle f_{0l_a m_a}^A(\mu) f_{0l_b m_b}^B(\mu) | 1/r_{\mu\nu} | f_{0l_c m_c}^C f_{0l_d m_d}^D \rangle.$$

Należy zaznaczyć, iż w dotychczasowej literaturze brak jest wyników obliczeń numerycznych dla cząsteczek w podanej bazie funkcyjnej.

7. PARAMETRIZACJA METOD PÓLEMPIRYCZNYCH W PRZYBLIŻENIU RELATYWISTYCZNYM

W metodach typu rozszerzonej metody Hückla, efekty sprzężenia spinowo-orbitalnego mogą być uwzględnione poprzez wprowadzenie do hamiltonianu odpowiednich składowych. Obliczenia takie przeprowadzone zostały dotąd dla szerokiej grupy związków przez Broglię [67], Dixona [68], Berkosky'ego [69], Halla [70], Wittela [71]. Ponadto, Hafemeister [72] badał efekty relatywistyczne poprzez relatywistyczną modyfikację całek nakładania. W relatywistycznych metodach CNDO i SCCC, zaproponowanych przez Bersukera i współpracowników [73], stosowano natomiast hamiltonian zawierający poprawki relatywistyczne jako dodatkowe wyrazy. Zmodyfikowaną w sposób relatywistyczny, rozszerzoną metodę Hückla zaproponowali również Lohr i współpracownicy [74-77]. W metodzie tej, w miejsce parametrów półempirycznych, stosowano wielkości atomowe, wyznaczone metodą Diraca-Hartree-Focka.

Poniżej podano sformułowanie metod półempirycznych EHT i CNDO, w bazie funkcyjnej spinorów atomowych postaci (4.2), przy czym parametryzacja metod byłaby możliwa na podstawie obliczeń metodą LCAS MS. Przewidywana jest realizacja numeryczna wymienionych metod.

7.1. Relatywistyczna metoda EHT

W rozszerzonej metodzie Hückla, elementy macierzowe relatywistycznego hamiltonianu efektywnego H_{eff} można przybliżyć relacją

$$h_{\mu\nu} = \langle \Psi_\mu | H_{\text{eff}} | \Psi_\nu \rangle = f(h_{\mu\mu}, h_{\nu\nu}) S_{\mu\nu}, \quad (7.1)$$

w której $S_{\mu\nu}$ oznacza całkę nakładania wg Wolfsberga-Helmholza

$$f(h_{\mu\mu}, h_{\nu\nu}) = k(h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu})/2,$$

przy czym $h_{\mu\mu}$, $h_{\nu\nu}$ oznaczają odpowiednie diagonalne elementy macierzowe, zaś k jest parametrem empirycznym. Jeżeli funkcje falowe Ψ_μ są atomowymi spinorami postaci (4.2), wymiar zagadnienia własnego w tak sformułowanej metodzie (EHT-R), jest dwukrotnie większy w porównaniu ze standardową metodą nierelatywistyczną. Wynika to z dwukrotnie większej liczby spinorów w porównaniu z liczbą orbitali w standardowej metodzie EHT.

Spinory atomowe można podzielić na dwa podzbiory, odpowiednio dla $j_- = 1 - 1/2$ i $j_+ = 1 + 1/2$ tak, iż niewielkie różnice pomiędzy energiami poziomów odpowiadających liczbom kwantowym j_- i j_+ , powodują rozszczepienie poziomów molekularnych, charakteryzujące sprzężenie spinowo-orbitalne. Dla głównej liczby kwantowej n , wykładniki spinorów bazy można by przybliżyć równaniem

$$\zeta = (n + 1/2) / \bar{r},$$

gdzie \bar{r} oznacza, uśrednioną po kątach, odległość elektronu od jądra. Wielkości h_{ii} i \bar{r} mogą być wyznaczone z obliczeń atomowych, zaś wartość parametru k należałoby dobrać w sposób empiryczny. Tak sparametryzowana metoda, prócz efektów spinowo-orbitalnych, winna umożliwić także uwzględnienie relatywistycznych

efektów kontrakcji i ekspansji.

7.2. Relatywistyczna metoda CNDO

Operator energii (4.1) w przybliżeniu walencyjnym można zastąpić operatorem

$$H^{\sigma}(\mu) = C\alpha_{\mu} \cdot \underline{p}_{\mu} + C^2\beta_{\mu} - \sum_{\alpha=1}^N Z'_{\alpha}/r_{\alpha\mu} \quad , \quad (7.2)$$

gdzie Z'_{α} oznacza ładunek rdzenia atomowego.

W relatywistycznym przybliżeniu CNDO (CNDO-R) elementy macierzowe, analogicznie jak w metodzie nierelatywistycznej Pople'a i współpracowników [65], można wyrazić za pomocą relacji

$$F_{\mu_A\mu_A} = U_{\mu_A\mu_A} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu_A\mu_A}) \gamma_{AA} + \sum_{A \neq B} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \quad , \quad (7.3)$$

$$F_{\mu_A\nu_A} = -\frac{1}{2} P_{\mu_A\nu_A} \gamma_{AA} \quad ,$$

$$F_{\mu_A\nu_B} = \beta_{\mu_A\nu_B} - \frac{1}{2} P_{\mu_A\nu_B} \gamma_{AB} \quad .$$

Indeksy elementów macierzowych μ i ν oznaczają tu odpowiednie spinory atomowe atomów A i B postaci (4.2), zaś wymiar zagadnienia własnego, w porównaniu z modelem nierelatywistycznym, ulega także podwojeniu. Spinory atomowe można również podzielić na dwie grupy $\{s_{1/2}, p_{1/2}, d_{3/2}\}$ i $\{s_{1/2}, p_{3/2}, d_{5/2}\}$, przy czym postać spinora $s_{1/2}$ jest identyczna w obydwu zbiorach. Podobnie jak w standardowej metodzie CNDO, można przyjąć następujące założenia:

a) Baza funkcyjna winna być bazą walencyjną postaci (4.2), przy czym wykładniki spinorów ζ winny być dobrane zgodnie z regułami Slatera.

$$b) \quad U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_A + \frac{1}{2}) \gamma_{AA} \quad , \quad (7.4)$$

zaś wartości I_{μ} i A_{μ} mogą być wyznaczone z własności atomowych.

$$c) \quad \gamma_{AA} = \langle S_A^2(\mu) | 1/r_{\mu\nu} | S_A^2(\nu) \rangle \quad , \quad (7.5)$$

gdzie s_A jest spinorem atomowym $s_{1/2}$.

$$d) \quad V_{AB} = Z'_B \gamma_{AB} \quad , \quad (7.6)$$

przy czym

$$\gamma_{AB} = \langle S_A^2(\mu) | 1/r_{\mu\nu} | S_B^2(\nu) \rangle \quad , \quad (7.7)$$

natomiast s_A i s_B są spinorami $s_{1/2}$ dwóch różnych atomów. Zamiast obliczania V_{AB} wg (6.6), wielkości te można także wyznaczyć teoretycznie.

$$e) \quad \beta_{\mu_A\mu_B} = \frac{1}{2} (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) S_{\mu_A\mu_B} \quad , \quad (7.8)$$

gdzie $S_{\mu_A\mu_B}$ jest całką nakładania, zaś β_A° , β_B° oznaczają odpowiednie parametry atomowe, dobrane w sposób empiryczny tak, by wartość energii orbitalnych w metodzie CNDO-R była zgodna z obliczeniami Diraca-Hartree-Focka.

W analogiczny sposób można dokonać parametryzacji innych metod półempirycznych jak np. INDO i NDDO. W przypadku metody

INDO, w obliczeniach całek jednocentrowych, można posłużyć się metodą analogiczną jak opisana w paragrafie (9.7) niniejszej pracy.

8. METODA PSEUDOPOTENCJAŁU

8.1. Walencyjne przybliżenie Hartree-Focka-Diraca

Jeśli Ψ jest całkowitą funkcją falową układu N-elektronowego, wówczas można założyć, że

$$\Psi = N A \{ \phi_v (1, \dots, N_v) \phi_c (1, \dots, N_c) \}, \quad (8.1)$$

gdzie N_a oznacza liczbę elektronów walencyjnych, N_c liczbę elektronów rdzenia, zaś A jest operatorem antysymetryzacji. W przypadku gdy bazy funkcyjne ϕ_v i ϕ_c spełniają warunki silnej ortogonalności, wyrażenie na całkowitą energię [78] przyjmuje postać

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \phi_v | H_v | \phi_v \rangle + \langle \phi_c | H_c | \phi_c \rangle = E_v + E_c. \quad (8.2)$$

Jeżeli orbitale rdzenia traktowane są jako "zamrożone", minimalizacja energii jest równoważna minimalizacji wyrazu walencyjnego

$$E_v = \langle \phi_v | H_v | \phi_v \rangle, \quad (8.3)$$

gdzie

$$H_v = \sum_{\mu=1}^{N_v} h'_0(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu < \nu}^{N_v N_v} r_{\mu\nu}^{-1}. \quad (8.4)$$

oraz

$$h'_0(\mu) = h_0(\mu) + \sum_{\rho}^{\text{I. atomów}} \sum_{j=1}^{N_c} (J_j - K_j).$$

W przypadku spinorów atomowych postaci (4.2), na energię elektronową atomu otrzymuje się

$$E_{\sigma} = \sum_{\mu=1}^{N_{\sigma}} I'_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{N_{\sigma} N_{\sigma}} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}), \quad (8.5)$$

przy czym

$$I'_{\mu} = I_{\mu} + \sum_{j=1}^{N_c} (J_{j\mu} - K_{j\mu}),$$

zaś

$$I_{\mu} = \int_0^{\infty} dr \left\{ P_{\mu} [c(dQ_{\mu}/dr - K_{\mu}Q_{\mu}/r) + (c^2 - V)P_{\mu}] - Q_{\mu} [c(dP_{\mu}/dr + K_{\mu}P_{\mu}/r) + (c^2 + V)Q_{\mu}] \right\}, \quad (8.6)$$

gdzie P_{μ} i Q_{μ} oznaczają dużą i małą składową spinora (4.2).

Z warunku minimum funkcyjonału E_{ν} wynikają następnie równania Hartree-Focka-Diraca postaci

$$\tilde{F} \begin{pmatrix} P_{\mu} \\ Q_{\mu} \end{pmatrix} = \epsilon_{\mu} \begin{pmatrix} P_{\mu} \\ Q_{\mu} \end{pmatrix}, \quad (8.7)$$

gdzie $\tilde{\Gamma}$ jest macierzą 4 x 4 o elementach

$$\tilde{F}_{11} = C^2 - V + \sum_{j=1}^{N_c} (J_{j\mu} - K_{j\mu}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N_\sigma} \sum_{\nu=1}^{N_\sigma} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}),$$

$$\tilde{F}_{12} = C \left(\frac{d}{dr} - \frac{K}{r} \right) \quad , \quad F_{21} = -C \left(\frac{d}{dr} + \frac{K}{r} \right) \quad ,$$

$$\tilde{F}_{22} = -(C^2 + V) + \sum_{j=1}^{N_c} (J_{j\mu} - K_{j\mu}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N_\sigma} \sum_{\nu=1}^{N_\sigma} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (8.8)$$

8.2. Relatywistyczny potencjał efektywny

Dla atomowego potencjału Phillipsa-Kleinmanna [79] po scałkowaniu funkcjonału V^{PP} względem kątów mamy

$$V^{PP} = \sum_{c=1}^{N_c} \left| \begin{pmatrix} P_\sigma \\ Q_\sigma \end{pmatrix} \right\rangle (\epsilon_\sigma - \epsilon_c) \left\langle \begin{pmatrix} P_\sigma \\ Q_\sigma \end{pmatrix} \right| \cdot \text{const} \quad (8.9)$$

Równanie (8.7) można zatem zapisać

$$(F + V^{PP}) \begin{pmatrix} \tilde{P}_\mu \\ \tilde{Q}_\mu \end{pmatrix} = \epsilon_\mu \begin{pmatrix} \tilde{P}_\mu \\ \tilde{Q}_\mu \end{pmatrix} \quad , \quad (8.10)$$

gdzie $\begin{pmatrix} \tilde{P}_\mu \\ \tilde{Q}_\mu \end{pmatrix}$ są radialnymi składowymi pseudospinora. Można następnie zdefiniować operator F , zawierający jedynie wyrazy związane z elektronami walencyjnymi

$$F_{11} = C^2 - V + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N\sigma} \sum_{\nu=1}^{N\sigma} (\tilde{J}_{\mu\nu} - \tilde{K}_{\mu\nu}),$$

$$F_{12} = F_{12} \quad , \quad \hat{F}_{21} = F_{21} \quad ,$$

(8.11)

$$F_{22} = -(C^2 + V) + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N\sigma} \sum_{\nu=1}^{N\sigma} (\tilde{J}_{\mu\nu} - \tilde{K}_{\mu\nu}) .$$

Równanie (8.10) możemy wówczas zapisać w postaci

$$(F + V^{PP} + W^\mu) \begin{pmatrix} \tilde{P}_\mu \\ \tilde{Q}_\mu \end{pmatrix} = \epsilon_\mu \begin{pmatrix} \tilde{P}_\mu \\ \tilde{Q}_\mu \end{pmatrix}, \quad (8.12)$$

gdzie W^μ jest macierzą potencjału lokalnego, zaś suma

$$V_{\text{eff}} = V^{PP} + W^\mu \quad (8.13)$$

oznacza potencjał efektywny.

Z porównania relacji (8.10) i (8.12) otrzymuje się następnie

$$W^\mu \begin{pmatrix} \tilde{P}_\mu \\ \tilde{Q}_\mu \end{pmatrix} = (F - \hat{F}) \begin{pmatrix} \tilde{P}_\mu \\ \tilde{Q}_\mu \end{pmatrix}, \quad (8.14)$$

gdzie

$$W^u = \begin{pmatrix} W_{11}^u & 0 \\ 0 & W_{22}^u \end{pmatrix},$$

zaś elementy macierzy W^u są równe

$$W_{11}^u = \left\{ \sum_{j=1}^{N_c} (J_{j\mu} - K_{j\mu}) - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N_\mu} \sum_{\nu=1}^{N_\nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} - \tilde{J}_{\mu\nu} - \tilde{K}_{\mu\nu}) \tilde{P}_\mu \right\} \quad (8.15)$$

$$W_{22}^u = \left\{ \sum_{j=1}^{N_c} (J_{j\mu} - K_{j\mu}) - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N_\mu} \sum_{\nu=1}^{N_\nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} - \tilde{J}_{\mu\nu} - \tilde{K}_{\mu\nu}) \tilde{Q}_\mu \right\} / \tilde{Q}_\mu.$$

Tak wyznaczony potencjał efektywny dla atomu, można zastosować w miejsce potencjału nierelatywistycznego do obliczeń molekularnych w formalizmie LCAS MS [80]. Przewidywana jest numeryczna realizacja podanego formalizmu.

9. SCHEMAT OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH

9.1. Całki jednoelektronowe

Całki jednoelektronowe występujące w (3.4) i (3.6) w przypadku orbitali typu Slatera, mogą być wyrażone, analogicznie jak w wyrażeniach nierelatywistycznych, w sposób analityczny za pomocą funkcji $A_N(\alpha)$, $B_N(\alpha)$ i $C_N(\alpha)$. Jednakże postać niektórych spinorów prowadzi także do pojawienia się całek o liczbach kwantowych $n=1$. Niektóre, pojawiające się w takich przypadkach całki, nie mogą być wyrażone w formie analitycznej tak, iż konieczne jest wówczas stosowanie metod całkowania numerycznego.

9.2. Jednocentrowe całki dwuelektronowe

Dla jednocentrowych całek dwuelektronowych otrzymuje się analityczne wyrażenie postaci

$$C_{ABCD} = \delta(m_A + m_C, m_B + m_D) K_A K_B K_C K_D \sum_S d^S(j_A m_A j_B m_B) \quad (9.1)$$

$$d^S(j_D m_D j_C m_C) (1 + \epsilon_A \epsilon_B + \epsilon_C \epsilon_D + \epsilon_A \epsilon_B \epsilon_C \epsilon_D) (I^S(N, N', \rho, \rho')$$

$$+ I^S(N', N, \rho', \rho) ,$$

gdzie

$$I^S(N, N', \rho, \rho') = \left[\frac{(N'+S)!}{\rho^{N'+S-1}} \left[\frac{(N-S-1)!}{\rho^{N-S}} - \frac{1}{(\rho+\rho')^{N-S}} \sum_{s=0}^{N+S} \frac{(N-S-1+s)!}{s!} \left(\frac{\rho'}{\rho+\rho'} \right)^s \right] \right] ,$$

przy czym

$$S = \zeta_A + \zeta_B, \quad S' = \zeta_C + \zeta_D,$$

$$N = n_A + n_B, \quad N' = n_C + n_D,$$

$$K = (2\zeta)^n \sqrt{\frac{2\zeta(2\zeta+1)}{(2n)!2}},$$

zaś wskaźnik sumowania s oraz współczynniki $d^s(jm j'm')$ są określone podobnie jak w pracy Orega i Malli [10].

8.3. Dwucentrowe całki dwuelektronowe

Występujące w (3.10) i (3.11) całki I_{ABCD} można podzielić na całki wymiany oraz całki kulombowskie i hybrydowe. Zależności na tego typu całki są skomplikowane, dlatego też podano jedynie ostateczne relacje we współrzędnych eliptycznych, Metoda ich obliczania oparta została na pracach Roothaana i współpracowników [81-83] oraz na pracach Hella i Knofa [84].

a/ Całki wymiany

Całki te można zapisać równaniem

$$I_{1234} = 4R^{-1} K_1^{l_1+} K_2^{l_2-} K_3^{l_3+} K_4^{l_4-} (-1)^{m_2+m_4} \sum_{\lambda=M}^{\infty} \int_1^{\infty} \frac{F_{\lambda}^{NM}(\xi, \rho\rho') F_{\lambda}^{N'M'}(\xi, \rho'\rho')}{(\xi^2-1)(P_{l,m}(\xi))^2} d\xi, \quad (9.2)$$

gdzie

$$\begin{aligned}
 N &= n_1 + n_3, & N' &= n_2 + n_4, \\
 M &= m_1 - m_2, & \beta &= \frac{1}{2} R (\zeta_1 - \zeta_2), & \beta' &= \frac{1}{2} R (\zeta_3 - \zeta_4), \\
 \rho &= \frac{1}{2} R (\zeta_1 + \zeta_2), & \rho' &= \frac{1}{2} R (\zeta_3 + \zeta_4), \\
 K^{\pm} &= (\zeta R)^n (\zeta R (2l+1) (l \mp m)! / (2(2n)! (l \pm m)!))^{1/2}.
 \end{aligned}$$

Prócz tego

$$\begin{aligned}
 F_{\lambda}^{NM}(\xi, \beta, \rho) &= \sum_{k=0}^{N-M} \sum_{j=0}^{N-M} a_{kj} B_j^{M\lambda}(\beta) \int_1^{\xi} d\xi' P_{\lambda M}(\xi') (\xi'^2 - 1)^{M/2} \xi'^k \exp(-\rho \xi'), \\
 B_j^{M\lambda}(\beta) &= \int_1^1 d\eta \eta^j \exp(-\beta \eta) (1 - \eta^2)^{M/2} P_{\lambda M}(\eta),
 \end{aligned}$$

zaś współczynniki a_{kj} wynikają z zależności

$$\begin{aligned}
 \sum_{k=0}^{N-M} \sum_{j=0}^{N-M} a_{kj} \xi^k \eta^j &= \sum_{\nu_1}^{[l_1 - m_1/2]} \sum_{\nu_2}^{[l_2 - m_2/2]} \omega_{\nu_1}^{l_1 m_1} \omega_{\nu_2}^{l_2 m_2} (1 + \xi \eta)^{l_1 - m_1 - 2\nu_1} \\
 &\quad (1 - \xi \eta)^{l_2 + m_2 - 2\nu_2} (\xi + \eta)^{n_1 - l_1 + 2\nu_1} (\xi - \eta)^{n_2 - l_2 + 2\nu_2},
 \end{aligned}$$

przy czym

$$\omega_{\nu}^{lm} = (-1)^{\nu} (2n - 2\nu)! / (2^n (n - m - 2\nu) (n - \nu)! \nu!).$$

b/ Całki kulombowskie i hybrydowe

Obydwa typy całek można wyrazić równaniem

$$I_{1234} = \int_1^{\infty} d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi^2 - \eta^2) U_{1,2}(\xi, \eta) \chi_3(\xi, \eta) \chi_4(\xi, \eta) \tag{9.3}$$

$$\left(\frac{R}{2}\right)^3 2\pi \exp(i(m_3 - m_4)\varphi),$$

gdzie

$$\lambda(\xi, \eta) = (2\xi)^{n+1/2} ((2n)!)^{-1/2} (R/2)^{n-1} (\xi + \mathcal{H}\eta)^{n-1}$$

$$\exp\left(-\frac{R}{2}\xi(\xi + \mathcal{H}\eta)\right) \mathcal{P}_{lm}\left(\frac{1 + \mathcal{H}\xi\eta}{\xi + \mathcal{H}\eta}\right) (2\pi)^{-1/2} \exp(im\varphi)$$

przy czym

$$\mathcal{H} = \begin{cases} -1 & \text{dla funkcji } f_3 \text{ i } f_4 \text{ całki kulombowskiej oraz} \\ & \text{dla funkcji } f_4 \text{ całki hybrydowej} \\ +1 & \text{w pozostałych przypadkach.} \end{cases}$$

Wyrażenie $U_{1,2}(\xi, \eta)$ jest równe

$$U_{1,2}(\xi, \eta) = (-1)^{m_2} \frac{4}{R} K_1 K_2 (\xi' + \eta')^{n_1 + n_2} \sum_{\lambda} T_{12}^{\lambda} \left(\frac{2}{2\lambda + 1}\right)^{1/2}$$

$$\mathcal{P}_{\lambda, m_1 + m_2}\left(\frac{1 + \xi'\eta'}{\xi' + \eta'}\right) \left\{ E_{n_1 + n_2 + \lambda} \left(\frac{R}{2}(\xi_1 + \xi_2)(\xi' + \eta')\right) \right.$$

$$\left. + A_{n_1 + n_2 - \lambda - 1} \left(\frac{R}{2}(\xi_1 + \xi_2)(\xi' + \eta')\right) \right\}.$$

Z kolei, występujące w powyższym wzorze stałe dane są wyrażeniami

$$K = (\zeta R (2l+1)/2 (2n)!)^{1/2} (\zeta R)^n$$

oraz

$$T_{1,2}^\lambda = (1/(2\lambda+1)) C(l_1, l_2, \lambda; -m_1, m_2) C(l_1, l_2, \lambda, 0, 0).$$

Parametr λ jest natomiast określony związkami

$$\lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max}, \quad \Delta\lambda = 2,$$

$$\lambda_{\min} = \max(|m_1 - m_2| + \nu, |l_1 - l_2|),$$

$$\nu = \begin{cases} 0 & \text{gd}y \ |m_1 - m_2| + |l_1 - l_2| \text{ parzyste} \\ 1 & \text{w przeciwnym przypadku,} \end{cases}$$

przy czym

$$\lambda_{\max} = l_1 + l_2,$$

zaś $A_N(\alpha)$ i $E_N(\alpha)$ są zdefiniowane jako

$$A_N(\alpha) = \int_1^\infty x^N e^{-\alpha x} dx,$$

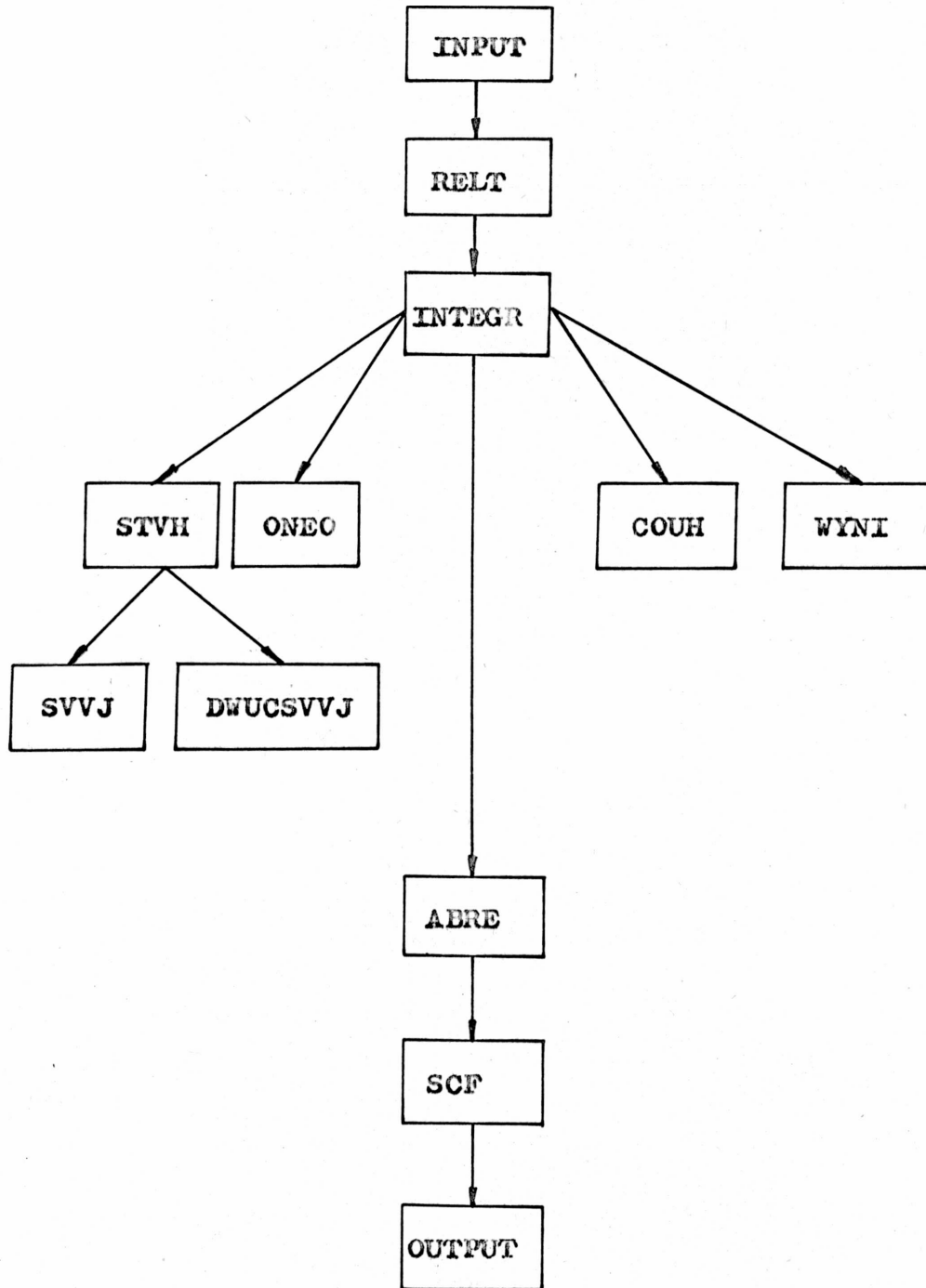
$$E_N(\alpha) = \int_0^1 x^N e^{-\alpha x} dx.$$

9.4. Całkowanie numeryczne

W obliczeniach niektórych całek jednoelektronowych oraz w przypadku dwucentrowych całek kulombowskich i całek hybrydowych, konieczne było stosowanie podwójnego całkowania numerycznego. W niniejszej pracy zastosowano do tego celu metodę Gaussa-Legendre'a zaś całki podwójne obliczono jako całki iterowane [85], przy czym w obliczeniach całek wymiary stosowano pojedyncze całkowanie numeryczne w przedziale $(1, \infty)$, które przeprowadzano metodą trapezów. Dla zapewnienia wysokiej dokładności wymaganej w obliczeniach, liczbę węzłów w metodzie Gaussa-Legendre'a ustalono empirycznie jako równą 30, zaś metodę trapezów zaprogramowano tak, by dla zadanej dokładności liczba węzłów była dobierana automatycznie. Istotne fragmenty procedur całkowania numerycznego wykonywane były w podwójnej precyzji.

9.5. Informacje na temat oprogramowania

Przedstawione w niniejszej pracy obliczenia numeryczne Diraca-Hartree-Focka-Roothaana wymagały opracowania programu ab initio umożliwiającego uwzględnienie efektów relatywistycznych. Segment całkowy napisany został według algorytmów podanych w paragrafie (3) oraz w poprzednich punktach tego paragrafu. Jako procedurę SCF wykorzystano fragment programu opracowanego przez prof. H. Chojnackiego [86]. Schemat blokowy pełnego programu ABIN RELT przedstawiono na rys. 9.1.



Rys.9.1. Schemat blokowy programu ABIN RELT.

Opracowany przez autora rozprawy program umożliwia wykonywanie obliczeń dla dwuatomowych układów molekularnych, w bazie funkcyjnej spinorów atomowych Sip . Obliczenia nierelatywistyczne wykonane były poprzez przyjęcie prędkości światła $c = 1000$ /w jednostkach atomowych/.

Program napisany został w języku FORTRAN 1900 dla maszyn cyfrowych serii ODRA 1300 i zajmuje około 50 K pamięci operacyjnej.

10. STRESZCZENIE

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się kwantowo-chemicznym badaniom układów zawierających ciężkie atomy, które wymagają uwzględnienia efektów relatywistycznych. Celem niniejszej pracy było zbadanie niektórych możliwości zastosowania metody Diraca-Hartree-Focka-Roothaana dla prostych cząsteczek, sformułowanej pierwotnie przez Orega i Malli.

Stosując formalizm metody Diraca-Hartree-Focka-Roothaana z bazą funkcyjną typu Slatera, wykonano obliczenia dla cząsteczek dwuatomowych: LiH, BH, NH, HF, Li₂ oraz dla jonów BeH⁺ i CH⁺. Obliczenia przeprowadzono także dla układów modelowych CO⁸⁺ i SiO¹⁶⁺ oraz TiH¹⁹⁺ i ZnH²⁸⁺. Uzyskane wyniki wskazują, że poprawki relatywistyczne prowadzą do obniżenia energii całkowitej w stosunku do obliczeń nierelatywistycznych. Wielkości poprawek wydają się jakościowo poprawne, jednakże wartości te są prawdopodobnie za niskie, przy czym w niewielkim stopniu zależą one od wyboru bazy funkcyjnej. W przypadku niepełnych obliczeń relatywistycznych, obliczone poprawki są większe co do bezwzględnej wartości od poprawek uzyskanych w pełnych obliczeniach relatywistycznych. Należy zaznaczyć, iż poprawki relatywistyczne do energii orbitalnych we wszystkich przypadkach obniżają energię najniższego spinora molekularnego, natomiast w przypadku wyższych spinorów molekularnych, energie orbitalne mogą niekiedy ulegać podwyższeniu względem obliczeń nierelatywistycznych.

Postać spinorów molekularnych wskazuje, że efekty relatywistyczne zwiększają wkład spinorów atomowych 1S do spinorów molekularnych, odpowiadającym najniższemu energiom orbitalnym. W spinorach

molekularnych, związanych z najwyższymi energiami orbitalnymi daje się zauważyć zwiększony wkład walencyjnych spinorów atomowych.

Stwierdzono, iż efekty relatywistyczne mają wpływ na długość wiązań chemicznych, przy czym w przypadku badanych układów modelowych następuje niewielka ekspansja wiązania. Wyniki obliczeń efektów relatywistycznych sugerują także istnienie pewnych, ogólnych prawidłowości. W pracy stwierdzono korelację empiryczną, pozwalającą uzyskać poprawki relatywistyczne do energii całkowitej dla przypadku wodorków, przy czym błąd wyznaczonych w ten sposób poprawek jest mniejszy od 10%.

Trudności numeryczne występujące w obliczeniach Diraca-Hartree-Focka-Roothaana w bazie funkcji typu Slatera, mogą być, przynajmniej częściowo, zredukowane przez zastosowanie gausowskiej bazy funkcyjnej. W tym celu sformułowano metodę Diraca-Hartree-Focka-Roothaana w bazie funkcyjnej sferycznych funkcji gausowskich.

Przeprowadzenie obliczeń numerycznych w formalizmie ab initio z uwzględnieniem efektów relatywistycznych dla dużych układów molekularnych jest niemożliwe. Użyteczne mogą być zatem relatywistycznie sparametryzowane metody półempiryczne chemii kwantowej oraz metody, w których stosuje się potencjał efektywny. W pracy podano relatywistyczny schemat parametryzacji metody EHT i CNDO, jak również sformułowano metodę pseudopotencjału, przy czym parametry wymienionych metod mogą być uzyskane z pełnych obliczeń Diraca-Hartree-Focka-Roothaana. Przewidywana jest numeryczna realizacja powyższych metod. Przedstawione metody wydają się być nadal w stadium rozwoju i mogą stanowić podstawę do dalszych, bardziej zaawansowanych badań.

W pracy podjęto także próbę badania metodami chemii kwantowej struktury elektronowej oddziałujących układów atom-antyatom. Sformułowana metoda obliczania tego typu efektów jest formalnie podobna do nieograniczonej metody Hartree-Focka. Proste, mające tylko jakościowe znaczenie, obliczenia numeryczne wykonano dla układu wodor-antywodor

11. LITERATURA CYTOWANA

- [1] Sommerfeld, A., Ann. Phys. Leipzig , 51, 55 (1916) .
- [2] Dirac, P. A. M., Proc. Roy. Soc. London , 117, 610 (1928).
- [3] Swirles, B., Proc. Roy. Soc. London , 152A, 625 (1935).
- [4] Grant, I. P., Proc. Roy. Soc. London , 262A, 555 (1965).
- [5] Synek, M., Phys. Rev. 136A, 1552 (1964).
- [6] Smith, F.C., Johnson, W.R., Phys. Rev., 160, 136 (1967).
- [7] Kim, Y. K., Phys. Rev., 154A, 17 (1967).
- [8] Leclercq, J. M., Phys. Rev., 1A, 1358 (1970).
- [9] Lindgren, I., Rosén, A., Case Stud. At. Phys., 4, 97 (1974).
- [10] Oreg, J., Malli, G., J. Chem. Phys., 63, 830 (1975).
- [11] Williams, A. O. Jr., Phys. Rev., 58, 723 (1940).
- [12] Grant, I. P., Adv. Phys., 19, 747 (1970).
- [13] Pyykkö, P., Desolaux, J.P., Acc. Chem. Res., 12, 271 (1979).
- [14] Pitzer, K. S., Acc. Chem. Res., 12, 271 (1979).
- [15] Desolaux, J. P., At. Data Nucl. Data, 12, 311 (1973),
- [16] Mann, J. B., Waber, J. T., J. Chem. Phys., 53, 2397 (1970).
- [17] Huang, K. N., Aoyagi, M., Chen, M. H., Crasemann, B., Mark, H., At. Data Nucl. Data Tabl., 18, 243 (1976).
- [18] Ladik, J., Acta Phys. Hung., 13, 123 (1960).
- [19] Kołos, W., Wolniewicz, L., J. Chem. Phys., 41, 3663 (1964).
- [20] Pavlik, P. I., Blinder, S. M., J. Chem. Phys., 46, 2749 (1967).
- [21] Mackrodt, W. C., Mol. Phys., 18, 697 (1970).
- [22] Desolaux, J. P., Pyykkö, P., Chem. Phys. Lett., 29, 534 (1974).
- [23] Desolaux, J. P., Pyykkö, P., Chem. Phys. Lett., 39, 300 (1976).
- [24] Pyykkö, P., Desolaux, J. P., Chem. Phys. Lett., 42, 545 (1976).
- [25] Pyykkö, P., Desolaux, J. P., Nature, 266, 336 (1977).

- [26] Pyykkö, P., Desclaux, J. P., Chem. Phys. Lett., 50, 503 (1977).
- [27] Pyykkö, P., Desclaux, J. P., Chem. Phys., 34, 261 (1978).
- [28] Pyykkö, P., Desclaux, J. P., J. Phys. (Paris), 40, S222 (1979).
- [29] Pyykkö, P., J. Chem. Soc. Farad. Trans., 75, 1256 (1979), Phys. Scripta, 20, 647 (1979).
- [30] Rosén, A., Ellis, D. E., Chem. Phys. Lett., 27, 595 (1974).
- [31] Rosén, A., Ellis, D. E., J. Chem. Phys., 62, 3039 (1975).
- [32] Ellis, D. E., Rosén, A., Walch, P. F., Int. J. Quant. Chem. Symp., 2, 351 (1975) .
- [33] Koeling, D. D., Ellis, D. E., J. Chem. Phys., 65, 3331 (1976).
- [34] Adachi, H., Rosén, A., Ellis, D. E., Mol. Phys., 31, 199 (1977).
- [35] Ellis, D. E., Rosén, A., Z. Physik, 283A, 3 (1977) .
- [36] Rosén, A., Fricke, B., Morović, T., Phys. Rev. Lett., 40, 856 (1978).
- [37] Rosén, A., Fricke, B., Morović, T., Ellis, D. E., J. Phys. (Paris) , 40S, 218 (1979).
- [38] Yang, C. Y., Rabi, S., Phys. Rev., 12A, 362 (1975).
- [39] Cartling, G., Whitmore, D. M., Chem. Phys. Lett., 35, 51 (1975).
- [40] Yang, C. Y., Chem. Phys. Lett., 41, 588 (1976).
- [41] Yang, C. Y., Rabi, S., J. Chem. Phys., 69, 2497 (1978).
- [42] Datta, N., Ewing, C. S., Van Wazer, J. R., Chem. Phys. Lett., 57, 83 (1978) .
- [43] Hay, P. J., Wadt, W. R., Kahn, L. R., Bobrowicz, F. W., J. Chem. Phys., 69, 984 (1978).
- [44] Ermler, W. C., Lee, Y. S., Pitzer, K. S., J. Chem. Phys., 69 976 (1978).
- [45] Lee, Y. S., Ermler, W. C., Pitzer, K. S., J. Chem. Phys., 70, 288 (1979) .

- [46] Ermler, W. C., Lee, Y. S., Pitzer, K. S., J. Chem. Phys., 70, 293 (1979).
- [47] Pyper, N. C., Grant, I. P., Gerber, R. B., Chem. Phys. Lett., 49, 479 (1977).
- [48] Bethe, A., Salpeter, E.E., Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms, Springer-Verlag, Berlin 1957 .
- [49] Pyykkö, P., Adv. Quant. Chem., 11, 353 (1979) .
- [50] Mittleman, M., Phys. Rev., 6A, 2395 (1972).
- [51] Itoh, T., Rev. Mod. Phys., 37, 157 (1965) .
- [52] Bethe, A., Salpeter, E. E., Encyclopedia of Physics, Springer-Verlag, Berlin 1957 .
- [53] Roothaan, C. C. J., Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1951).
- [54] Rose, M. E., Relativistic Electron Theory, John Wiley and Sons Inc., New York, London, 1961 .
- [55] Clementi, E., Roetti, C., At. Data Nucl. Data Tabl., 14, 177 (1974) .
- [56] Miller, J., Friedman, R. H., Hurst, R. P., Matsen, F.A., J. Chem. Phys., 27, 1385 (1957).
- [57] Roop, C. S., J. Chem. Phys., 25, 332 (1956).
- [58] Kraus, M., J. Chem. Phys., 28, 1021 (1958).
- [59] Cade, P. E., Huo, W. M., J. Chem. Phys., 47, 614 (1967).
- [60] Clementi, E., J. Chem. Phys. 36, 33 (1962).
- [61] Karwowski, J., Materiały Jubileuszowego Zjazdu Naukowego P. T. Chem., t.2, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1979 .
- [62] Junker, B. R., Bardsley, J. N., Phys. Rev. Lett., 28, 1227 (1972) .
- [63] Morgan, Jr., D. L., Hughes, V. W., Phys. Rev., 7A, 1811 (1973).

- [64] Kołos, W., Morgan, Jr., D. L., Schrader, D. M., Wolniewicz, L., Phys. Rev., A11, 1792 (1975).
- [65] Pople, J. A., Beveridge, D. L., Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970 .
- [66] Harris, F. E., Rev. Mod. Phys., 35, 558 (1963) .
- [67] Brogli, F., Heilbronner, E., Helv. Chim. Acta, 54, 1423 (1971).
- [68] Dixon, R. N., Murrell, J. N., Narayan, B., Mol. Phys., 20, 611 (1971).
- [69] Berkosky, J. L., Ellison, F. O., Lee, T. H., Rabalais, J. W., J. Chem. Phys., 59, 5342 (1973) .
- [70] Hall, M. B., Int. J. Quantum Chem., S9, 237 (1975).
- [71] Wittel, K., Manne, R., J. Chem. Phys., 63, 1322 (1975) .
- [72] Hafemeister, D. W., J. Chem. Phys., 46, 1929 (1967).
- [73] Bersuker, I. B., Budnikov, S. S., Leizerov, B. A., Int. J. Quantum Chem., 11, 543 (1977).
- [74] Lohr, L. L., Jr., Pyykkö, P., Chem. Phys. Lett., 62, 333 (1979).
- [75] Lohr, L. L. Jr., Hotokka, M., Pyykkö, P., Int. J. Quantum Chem., w druku.
- [76] Lohr, L. L. Jr., Hotokka, M., Pyykkö, P., Quantum Chemistry Program Exchange, 00, 000 (1979).
- [77] Pyykkö, P., Lohr, L. L. Jr., w druku.
- [78] Lykos, P. G., Parr, R. J. G., J. Chem. Phys., 24, 1166 (1956).
- [79] Ewig, C. S., Van Wazer, J. R., J. Chem. Phys., 63, 4035 (1975) .

- [80] Ewig, C. S., Osman, R., Van Wazer, J. R., J. Chem. Phys., 66, 3557 (1977).
- [81] Roothaan, C. C. J., J. Chem. Phys., 19, 1445 (1951) .
- [82] Wahl, A. C., Cade, P. E., Roothaan, C. C. J., J. Chem. Phys., 41, 2578 (1964).
- [83] Ruedenberg, K., J. Chem. Phys., 19, 1459 (1951) .
- [84] Hell, O., Knof, H., Z. Naturfor., 28a, 141 (1973) .
- [85] Roszak, S., Praca magisterska, Instytut Informatyki Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1979 .
- [86] Chojnacki, H., Wójcik, T., Application of Computers in Processing of Physicochemical Data and Analytical Data, Politechnika Rzeszowska, str. 35-41, Rzeszów 1978 .