

Компьютерные методы в фармакологии



В.Б.Сулимов

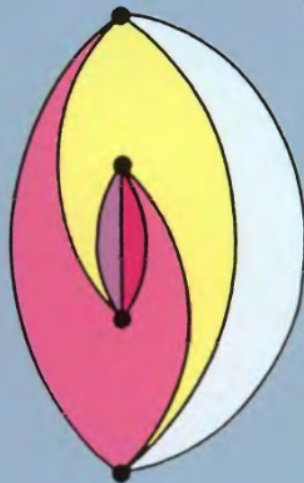
НИВЦ МГУ

Лекция № 9

Методы квантовой химии II

MODERN QUANTUM CHEMISTRY

Introduction to Advanced
Electronic Structure Theory



Attila Szabo and
Neil S. Ostlund

Базисные наборы - базисы

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r})$$

Функции Слэтера:

$$Nr^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Гауссовы функции:

$$Nr^{n-1} \exp(-\zeta r^2) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

ОРБИТАЛИ ГАУССОВОГО ТИПА

В настоящее время атомные орбитали **слэтеровского** типа аппроксимируются линейной комбинацией **n** примитивных функций (орбиталей) гауссова типа с различными экспонентами и коэффициентами. Примитивная гауссова орбиталь имеет вид:

Gauss-Type-Orbitals

$$\varphi^{GF}(\alpha, l, m, n; x, y, z) = N \exp(-\alpha r^2) x^l y^m z^n$$

где N — константа нормировки, α — экспоненциальный фактор, x, y, z — декартовы координаты, l, m, n — целые числа.

Контрактные ГАУССОВЫ ФУНКЦИИ

Более эффективны базисные функции, построенные в виде линейных комбинаций **примитивных гауссовых функций** ϕ_p^{GF} . Эти линейные комбинации называются **контрактными (contracted) гауссовыми функциями CGF**:

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

где L – длина контрактной гауссовой функции, $d_{p\mu}$ называются **контрактными коэффициентами**, $\alpha_{p\mu}$ – **контрактные показатели экспонент**. Подходящим выбором этих параметров базисным функциям, CGF, можно придать любую разумную форму, и потом, применяя такой базис, эти параметры уже не менять.

Базис STO-LG

Рассмотрим 1s атомную функцию. Орбиталь Слэтера имеет вид:

$$\phi_{1s}^{SF}(\zeta, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\zeta^3 / \pi\right)^{1/2} \exp(-\zeta |\vec{r} - \vec{R}_A|)$$

Можно, например подбирать контрактные гауссовы функции так, чтобы наилучшим способом описать эту функцию Слэтера. Например

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

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

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

$$\phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, STO-LG), \text{ так обозначают контрактные базисные функции, которые наилучшим образом аппроксимируют функцию Слэтера с } \zeta = 1.0$$

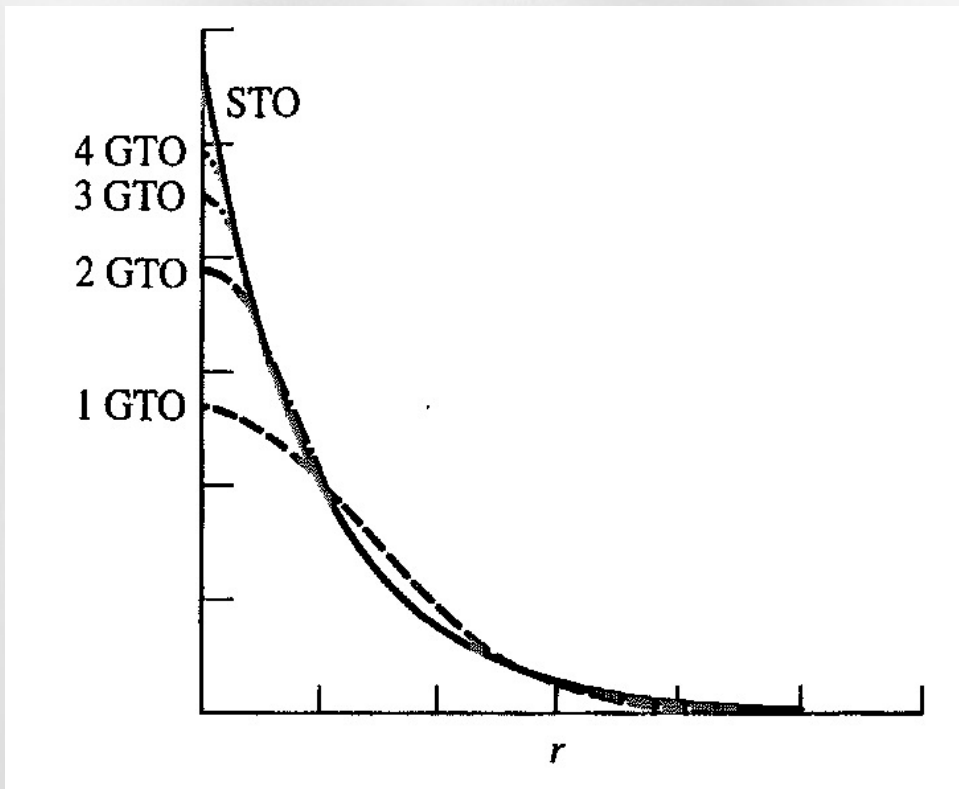
Критерий подгонки коэффициентов $d_{p\mu}, \alpha_{p\mu}$ -минимизировать -интеграл:

$$I = \int d\vec{r} \left[\phi_{1s}^{SF}(\zeta = 1.0, \vec{r}) - \phi_{1s}^{CGF}(\zeta = 1.0, STO-LG, \vec{r}) \right]^2$$

Базис STO-LG

или другое, эквивалентное предыдущему требованию:
найти параметры контрактных функций из условия максимума
интеграла перекрытия:

$$S = \int \vec{r} \phi_{1s}^{SF} (\zeta = 1.0, \vec{r}) \phi_{1s}^{CGF} (\zeta = 1.0, STO-LG, \vec{r}).$$



Здесь приведены
несколько **STO-LG**
функций и их сравнение с
функцией Слэтера.

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

МИНИМАЛЬНЫЙ БАЗИСНЫЙ НАБОР

Существует множество базисных наборов,
составленных из GTOs

Минимальный базисный набор (minimal basis set) – минимальное число базисных функций, необходимых для представления **всех** занятых атомных орбиталей **каждого** атома в молекуле.

Например: атом **He** – минимальный базис – одна

гауссова функция s – типа

атомы **C, N, O** – минимальный базис –

пять функций: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

К таким базисам относятся - **STO-3G, STO-4G, STO-6G**

Таблица Менделеева

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Период	Слово	Оболочки		Последовательность заполнения оболочек	№группы	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		№
		a	b			a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
1	2	K	L	s ²		1	2														1	
2	8	K	L	s ² p ⁶	2s ² 2p ⁶	3	10	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3	8	K	L	s ² p ⁶		11	18	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
4	18	K	L	s ² p ⁶		19	36	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
5	18	K	L	s ² p ⁶		37	54	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
6	32	K	L	s ² p ⁶		55	86	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
7	32	K	L	s ² p ⁶		87	118	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102

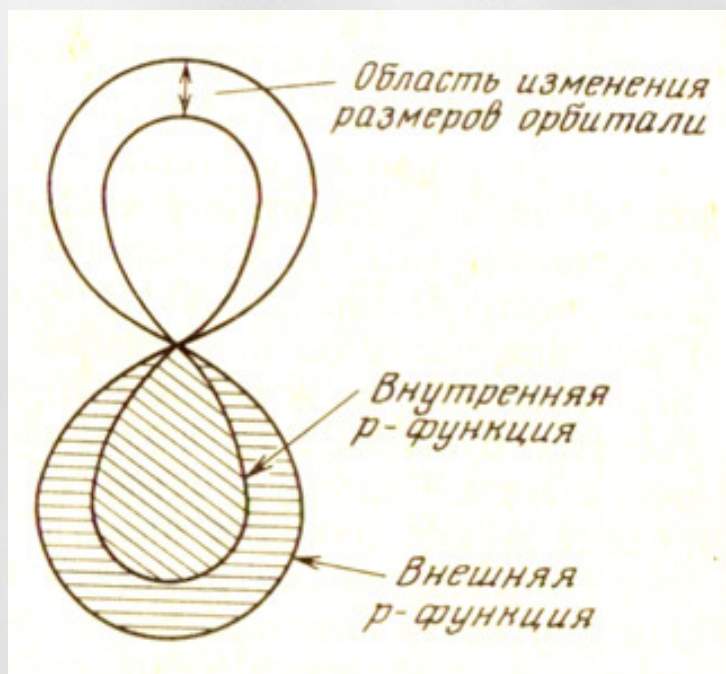
Minimal Basis set

H и He – 1 функция
Li – Ne – 5 функций
Na – Ar – 9 функций
K и Ca – 13 функций

Sc – Kr – 18 функций

РАСШИРЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

Биекспоненциальные (DZ - double-zeta) базисные наборы - каждая базисная функция минимального набора состоит из двух частей – внутренней более компактной и внешней более диффузной.



Пример 2s орбитали

$$\Phi_{2s}(r) = \underbrace{\Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1)}_{\text{Slater Orbital 1}} + \underbrace{d}_{\text{Constant}} \underbrace{\Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)}_{\text{Slater Orbital 2}}$$

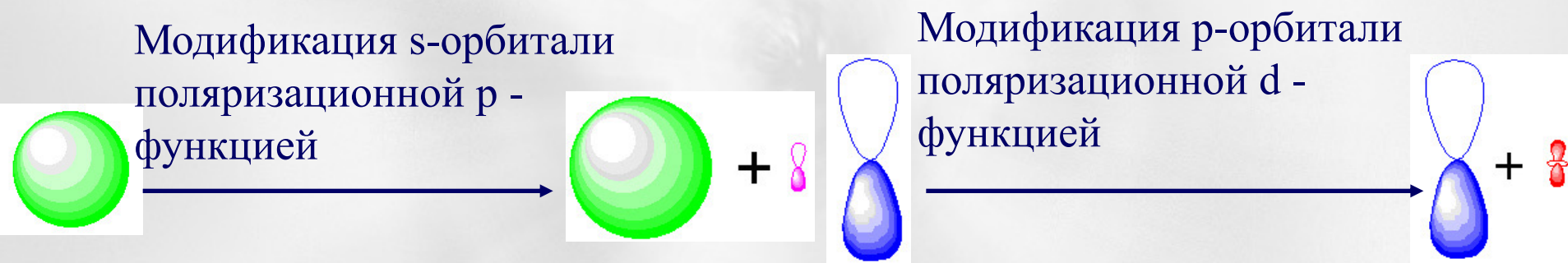
ζ_1 и ζ_2 разного размера
каждая STO орбиталь →
разного размера

d – процентный вклад второй орбитали в суммарную орбиталь

РАСШИРЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

Аналогичным образом строятся базисные наборы – **TZ** (triple-zeta) и **QZ** (quadruple-zeta)

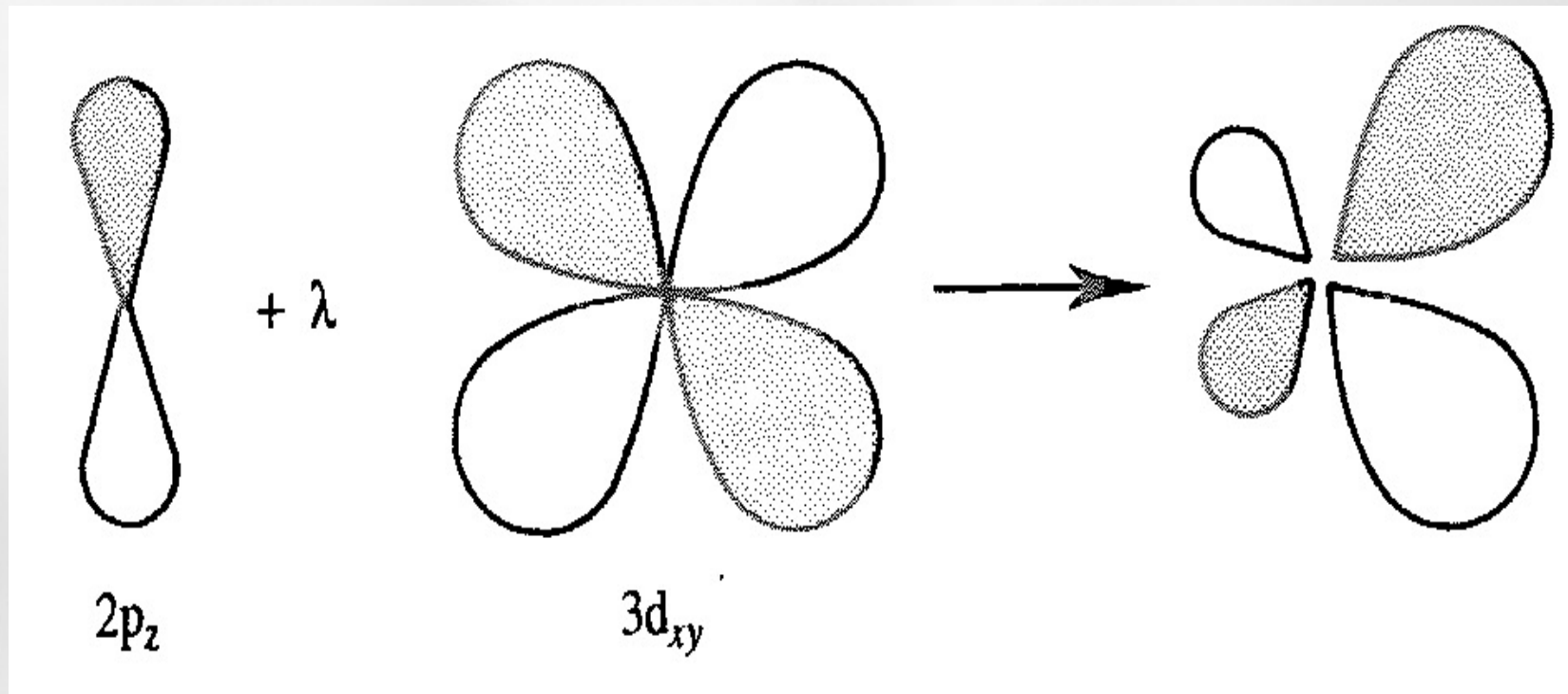
В некоторых расчетах необходимо добавить поляризационные функции к **NZ** базисным наборам для того, чтобы учесть эффект размывания форм атомных орбиталей при сближении атомов.



* В конце базисного набора означает поляризацию s- и p-орбиталей на тяжелых атомах, а

** - дополнительно поляризацию и s-орбиталей на атомах H; или базисы обозначаются как **DZP (DZ+P)**

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ



Добавление $3d_{xy}$ орбитали к $2p_z$ орбитали приводит к искажению последней

Валентно-расщепленные базисы (split valence) – являются альтернативой **биэкспоненциальным** базисам. На **компактную** и **диффузную** составляющую делятся **только валентные** орбитали, а внутренняя оболочка описывается **одной** базисной функцией. Валентно-расщепленные базисы могут обозначаться как **DZV, TZV, QZV**

РАСШИРЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

Для расчетов анионов или атомов в возбужденных состояниях, требующих более точного описания несвязывающих электронных пар, в базисные наборы включаются диффузные функции - диффузные s- и p-орбитали со значениями экспонент от 0.1 до 0.01

+ В конце базисного набора означает включение диффузных s- и p – орбиталей на тяжелых атомах, а

++ - дополнительно диффузные s – орбитали атомов водорода

НОМЕНКЛАТУРА БАЗИСОВ

В настоящее время существует три номенклатуры для описания базисных наборов:

1. N - экспоненциальные базисы,
например базис **DZ - double-zeta**
2. Базисы, введенные Pople and co-workers,
например **6-31G**
3. Базисы, введенные Dunning and co-workers,
например **aug-cc-pVDZ**

N – ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЕ БАЗИСЫ

Обозначение: **NZ**, где **N** – **D, T, Q, 5, 6** и т.д. (**DZ, TZ ...**)

Введение поляризационных функций \longrightarrow **NZP** или **NZPP**

Введение диффузных функций \longrightarrow **NZP+** или **NZP++**

Учет валентно-расщепленных орбиталей \longrightarrow **NZV**

Double-zeta базис:

молекула **C₂H₂** (**4S2P/2S**)

атом **C**: две 1s – орбитали, две 2s – орбитали

две 2P_x, две 2P_y, две 2P_z – орбитали

атом **H**: две 1s – орбитали

Суммарно: 24 орбитали STOs

POPLE'S БАЗИСЫ

Обозначение: **X-YZG**, где

X – число примитивных гауссовых функций, описывающих орбитали остова

Y и **Z** – число примитивных гауссовых функций, описывающих компактную и диффузную составляющую валентных орбиталей

G – означает, что базис составлен из функций гауссова типа (**GTFs**)

Присутствие двух чисел **YZ** означает, что данный базис является **валентно-расщепленным, биэкспоненциальным** базисом

TZ и **QZ** базисы обозначаются:

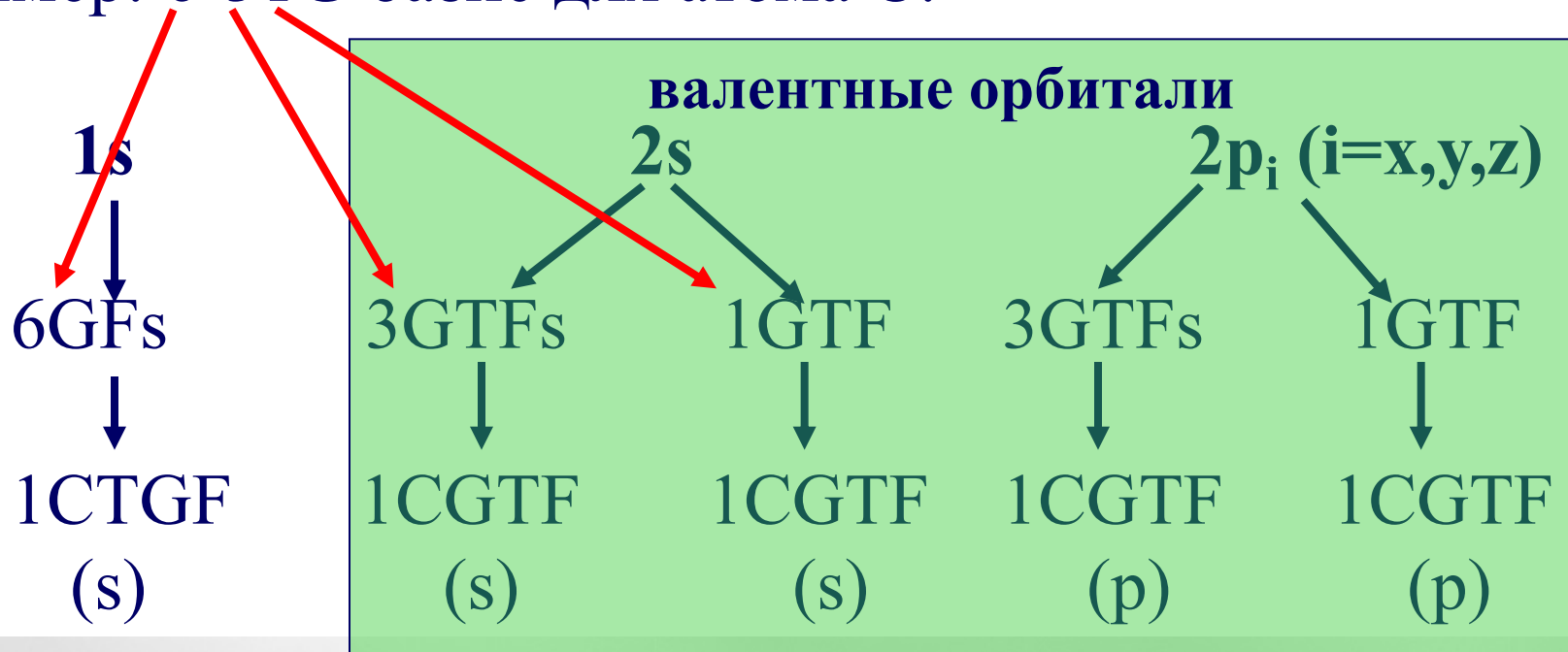
X-YZWG и **X-YZWVG**

POPLE'S БАЗИСЫ

Введение поляризационных функций \longrightarrow $X\text{-}YZG^*$ или $X\text{-}YZG^{**}$

Введение диффузных функций \longrightarrow $X\text{-}YZ\text{+}G$ или $X\text{-}YZ\text{++}G$

Пример: 6-31G базис для атома C:



POPLE'S БАЗИСЫ

Количество базисных функций на атом в некоторых распространенных базисных наборах

Атом	STO-3G	3-21G	3-21G*	3-21+G	6-31G*	6-31G**	6-311G*
H	1	2	2	2	2	5	3
Li-Ne	5	9	9	13	15	15	18
Na-Ar	9	13	18	17	19	19	22

DUNNING AND CO-WORKERS'S БАЗИСЫ

В 1990-х **Dunning and co-workers**, используя методику экстраполяции, разработали базисные наборы, которые должны систематически сходиться к пределу **полного базисного набора** по мере увеличения базиса

Обозначение: cc-pVNZ или aug-cc-pVNZ, где N – D, T, Q, 5, 6 и т.д.

cc-p - correlation consistent polarized – они включают более высокие оболочки поляризационных (correlating) функций (d, f, g и т.д.)

V – означает, что это исключительно валентный базис

aug – введение диффузных функций, эквивалентно + или ++ в ранних базисах

DUNNING AND CO-WORKERS'S БАЗИСЫ

Table 6 First Four Augmented Correlation Consistent Valence Basis Sets for Hydrogen, Helium, and the First-row Atoms Boron through Neon

Notation	Standard set	Augmenting set	Final set	Number of functions
Hydrogen and helium				
aug-cc-pVDZ	[2s1p]	(1s1p)	[3s2p]	9
aug-cc-pVTZ	[3s2p1d]	(1s1p1d)	[4s3p2d]	23
aug-cc-pVQZ	[4s3p2d1f]	(1s1p1d1f)	[5s4p3d2f]	46
aug-cc-pV5Z	[5s4p3d2f1g]	(1s1p1d1f1g)	[6s5p4d3f2g]	80
Boron through neon				
aug-cc-pVDZ	[3s2p1d]	(1s1p1d)	[4s3p2d]	23
aug-cc-pVTZ	[4s3p2d1f]	(1s1p1d1f)	[5s4p3d2f]	46
aug-cc-pVQZ	[5s4p3d2f1g]	(1s1p1d1f1g)	[6s5p4d3f2g]	80
aug-cc-pV5Z	[6s5p4d3f2g1h]	(1s1p1d1f1g)	[7s6p5d4f3g2h]	127

Взаимодействующие электроны

Метод Хартри-Фока

Задача: как найти набор спин-орбиталей $\{\chi_i(\vec{x})\}$ такой, чтобы при образовании из них многоэлектронной волновой функции в виде одного детерминанта Слэтера

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

получить наилучшую аппроксимацию для основного состояния системы N электронов, которая описывается гамильтонианом:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Считаем ядра атомов неподвижными –
Адиабатическое Приближение.

Взаимодействующие электроны

Метод Хартри-Фока

Найти такие спин-орбитали можно, решив уравнение Хартри-Фока:

$$\hat{f}(i)\chi(\vec{x}_i) = \varepsilon\chi(\vec{x}_i)$$

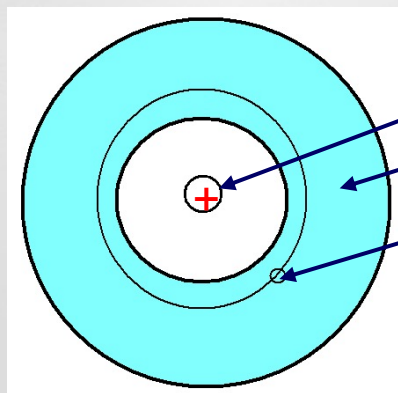
где $\hat{f}(i)$ -одноэлектронный оператор, называемый оператором Фока, имеющий вид:

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{v}^{HF}(i),$$

где оператор $\hat{v}^{HF}(i)$ представляет собой средний потенциал,

который испытывает i -ый электрон в поле остальных электронов.

В приближении Хартри-Фока отталкивание электронов трактуется введением некоторого среднего потенциала.



Ядро

усредненное поле остальных электронов

выделенный электрон

Взаимодействующие электроны

Метод Хартри-Фока

Очевидно, что оператор $\hat{U}^{HF}(i)$ зависит от орбиталей, на которых находятся все остальные электроны, а если для каждого электрона его орбиталь определяется тем же уравнением Хартри-Фока, то оператор Фока должен зависеть от своих собственных функций. При этом уравнение для определения этих собственных функций – уравнение **Хартри-Фока** оказывается нелинейным, и его надо решать итерациями.

$$\hat{f}(i)\chi(\vec{x}_i) = \varepsilon\chi(\vec{x}_i) \quad \hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{U}^{HF}(i),$$

1. Задаем начальные орбитали всех электронов.
2. Находим **средний потенциал Хартри-Фока**. $\hat{U}^{HF}(i)$
3. Решаем задачу на собственные значения и собственные функции.
4. Определив собственные функции, орбитали, снова определяем средний потенциал Хартри-Фока.
5. Снова решаем задачу на собственные значения.
6. И так повторяем вычисления до тех пор пока собственные значения и собственные функции не перестанут меняться на последующих итерациях: $\left\{ \chi_i^{(0)}(\vec{x}) \right\} \left\{ \chi_i^{(1)}(\vec{x}) \right\} \quad \left\{ \chi_i^{(n)}(\vec{x}) \right\} \left\{ \chi_i^{(n+p)}(\vec{x}) \right\}$

Взаимодействующие электроны

Метод Хартри-Фока

В конечном счете самосогласованное решение уравнения Хартри-Фока дает

набор собственных функций $\{\chi_k(\vec{x})\}$ это набор спин-орбиталей и набор собственных значений $\{\varepsilon_k\}$ - набор орбитальных энергий

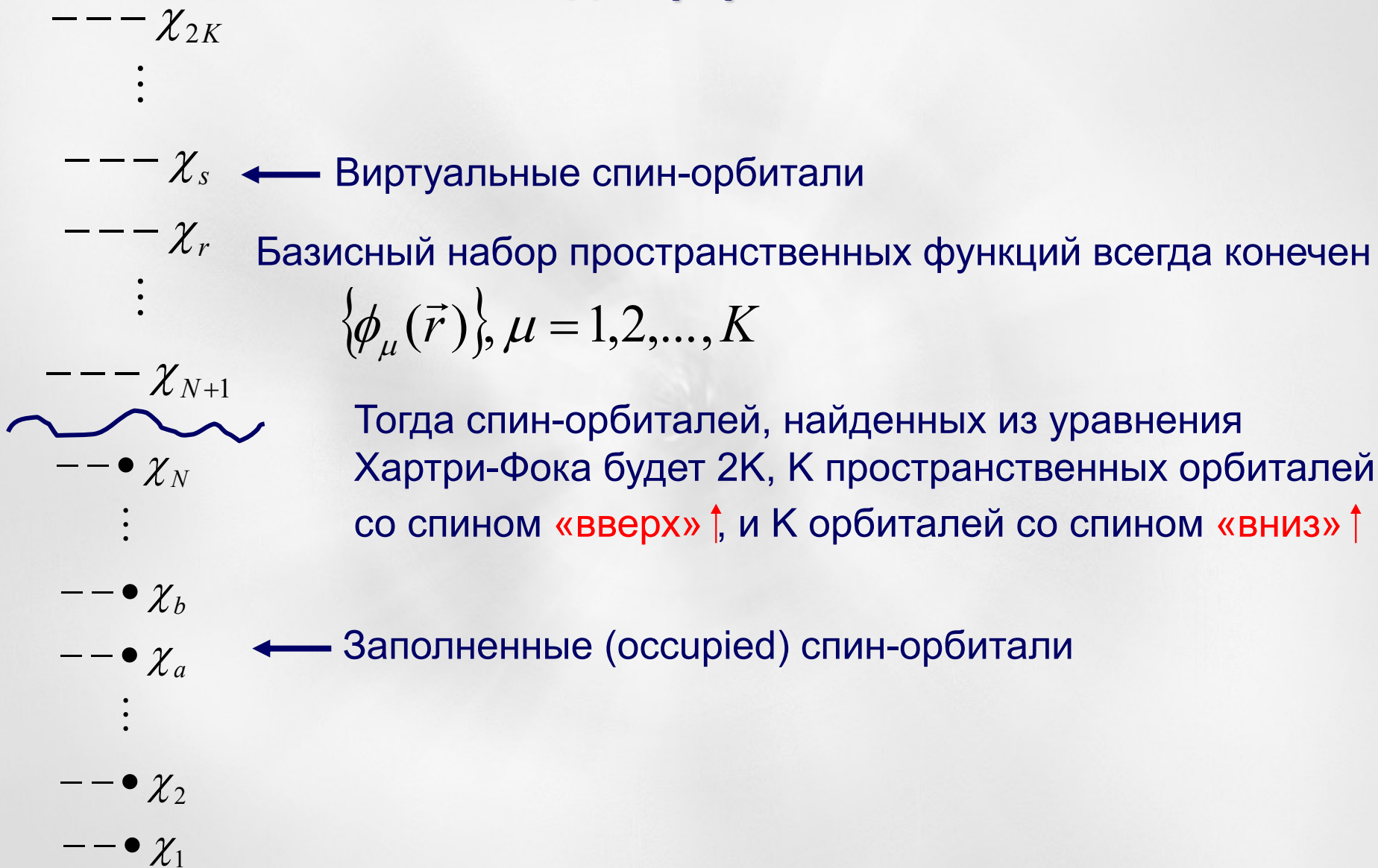
N – число электронов в системе. N спин-орбиталей с наименьшими значениями орбитальных энергий называются «ЗАНЯТЫМИ».

Детерминант Слэтера, построенный из этих ЗАНЯТЫХ N спин-орбиталей это и есть многоэлектронная волновая функция Хартри-Фока основного состояния.

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

Взаимодействующие электроны

Метод Хартри-Фока



Взаимодействующие электроны

Метод Хартри-Фока

$$\hat{f}(i)\chi(\vec{x}_i) = \varepsilon\chi(\vec{x}_i) \quad \hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{U}^{HF}(i),$$

Средний потенциал Хартри-Фока $\hat{U}^{HF}(i)$ имеет вид:

$$\hat{U}^{HF}(1) = \sum_b [J_b(1) - K_b(1)]$$

Здесь суммирование ведется по всем орбиталям « b », включая $b=a$, а символом 1 обозначена для краткости координата электрона-1, X_1

Кулоновский оператор: $J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1)$

Как видим, в квадратных скобках находится просто усредненный кулоновский потенциал в точке X_1 , создаваемый электроном-2, находящимся на орбитали $\chi_b(2)$. Это локальный потенциал.

Обменный оператор: $K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1)$

Этот оператор нелокальный!

Взаимодействующие электроны Метод Хартри-Фока

Средние значения кулоновского и обменного операторов для χ_a

$$\langle \chi_a(1) | J_b(1) | \chi_a(1) \rangle = [aa | bb] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_b(2)$$

$$\langle \chi_a(1) | K_b(1) | \chi_a(1) \rangle = [ab | ba] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_a(2)$$

Эти обозначения позволяют компактно записать энергию основного состояния, описываемом функцией Хартри-Фока основного состояния:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \{ [aa | bb] - [ab | ba] \}$$

$$\langle a | h | a \rangle = \int d\vec{x}_1 \chi_a^*(\vec{x}_1) h(\vec{r}_1) \chi_a(\vec{x}_1)$$

Взаимодействующие электроны Метод Хартри-Фока

В развернутом виде уравнение Хартри-Фока для спин-орбиталей имеет вид:

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\vec{x}_2 |\chi_b(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$$

где

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

ε_a - орбитальная энергия спин-орбитали χ_a

Уравнение Хартри-Фока выводится с помощью вариационного принципа, считая что основное состояние описывается одним детерминантом Слэтера, а искомые спин-орбитали минимизируют энергию

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА (RHF)

Закрытые электронные оболочки – четное число электронов

$$\hat{f}(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\vec{x}_1) \quad \chi_i(\vec{x}) = \begin{cases} \psi_i(\vec{r})\alpha(\sigma) \\ \psi_i(\vec{r})\beta(\sigma) \end{cases}$$

$$n = \frac{N}{2}$$

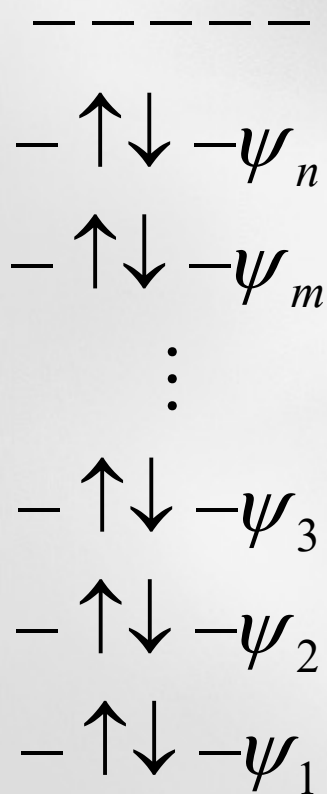
$$f(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1),$$

$$f(\vec{r}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_a^{N/2} [2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1)],$$

$$h(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}},$$

$$J_a(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\vec{r}_2) \right] \psi_j(\vec{r}_1),$$

$$K_a(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \left[\int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{r}_2) \right] \psi_a(\vec{r}_1).$$



МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

или уравнение *Roothaan-Hall* (1951) (George G. Hall)

$$f(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1)$$

Введем базис: $\{\phi_\mu(\vec{r})\}, \mu = 1, 2, \dots, K$

Разложим каждую орбиталь по этому базису:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu(\vec{r})$$

В случае неортонормального базиса:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i},$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1),$$
 Матрица Фока

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1).$$
 Матрица перекрывания



Clemens C. J. Roothaan

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

$$f(\vec{r}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_a^{N/2} [2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1)], \quad h(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}.$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) =$$

$$= \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) h(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) +$$

$$+ \sum_a^{N/2} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) [2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1)] \phi_\nu(\vec{r}_1) =$$

$$= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} [2(\mu\nu | aa) - (\mu a | a\nu)],$$

$$(\mu a | a\kappa) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_a^*(\vec{r}_2) \phi_\kappa(\vec{r}_2)$$

Здесь индексы μ, ν

относятся к базисным
функциям

ϕ_μ, ϕ_ν

индекс « a »

относится к
молекулярной орбитали:

$$\psi_a(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu a} \phi_\mu(\vec{r})$$

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

В матричной форме уравнение имеет вид: $\hat{F}\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\hat{\epsilon}$,

где $\hat{\epsilon}$ - диагональная матрица орбитальных энергий ϵ_i

\hat{F} - матрица Фока, \hat{S} - матрица перекрывания

\hat{C} - матрица коэффициентов разложения орбиталей по базису.

Плотность заряда:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2,$$

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \int d\vec{r} |\psi_a(\vec{r})|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N$$

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

Используя разложение орбиталей по базисным функциям:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r}), i = 1, 2, \dots, K$$

получаем выражение для плотности заряда:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}^*(\vec{r}), \quad P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad \text{- матрица ПЛОТНОСТИ}$$

Используя матрицу плотности переписываем матрицу Фока в виде:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\left(\mu\nu | \sigma\lambda \right) - \frac{1}{2} \left(\mu\lambda | \sigma\nu \right) \right],$$

где

$$\left(\mu\nu | \lambda\sigma \right) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^*(\vec{r}_2) \phi_{\sigma}(\vec{r}_2).$$

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

$$\hat{F}(\hat{C})\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\hat{\varepsilon},$$

Это уравнение решается итерациями.

На каждом шаге итераций надо вычислить большое количество двух электронных интегралов. В разложении орбиталей по базису

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r}), i = 1, 2, \dots, K$$

K - число базисных функций.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^*(\vec{r}_2) \phi_{\sigma}(\vec{r}_2).$$

Если базисные функции вещественные, то

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\lambda\sigma|\mu\nu), etc$$

При $K = 100$ число разных интегралов = 12 753 775 = $O(K^4/8)$

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

Если **базисные функции ортонормальны**, то матрица перекрывания:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

и уравнение Рутана становится обычным уравнением на нахождение собственных векторов и собственных значений матрицы Фока:

$$\hat{F}\hat{C} = \hat{C}\varepsilon,$$

Электронная энергия молекулы на каждом шаге итераций равна:

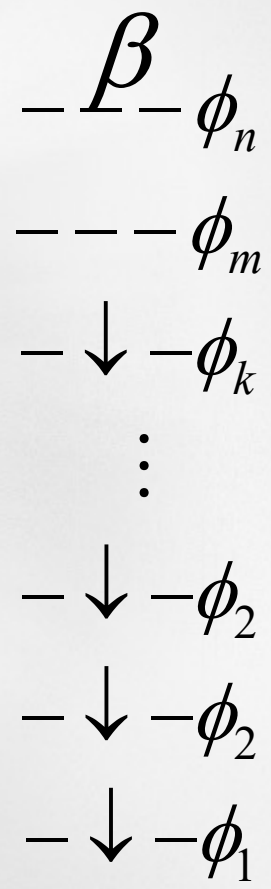
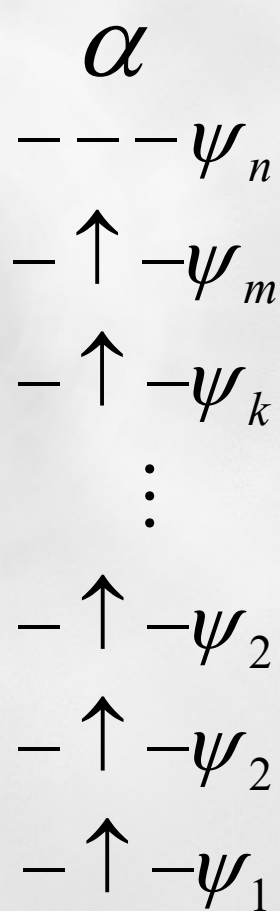
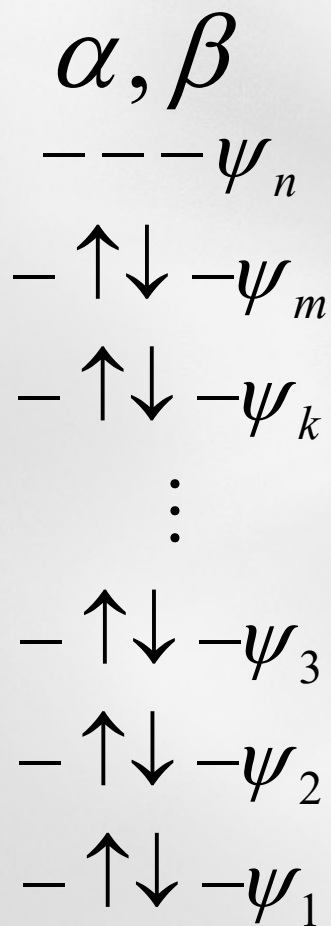
$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} \left(H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}(\hat{P}) \right)$$

E_0 -верхняя граница для энергии. По мере сходимости итераций она монотонно сходится к истинному значению. Тогда полная энергия:

$$E_{tot} = E_0 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

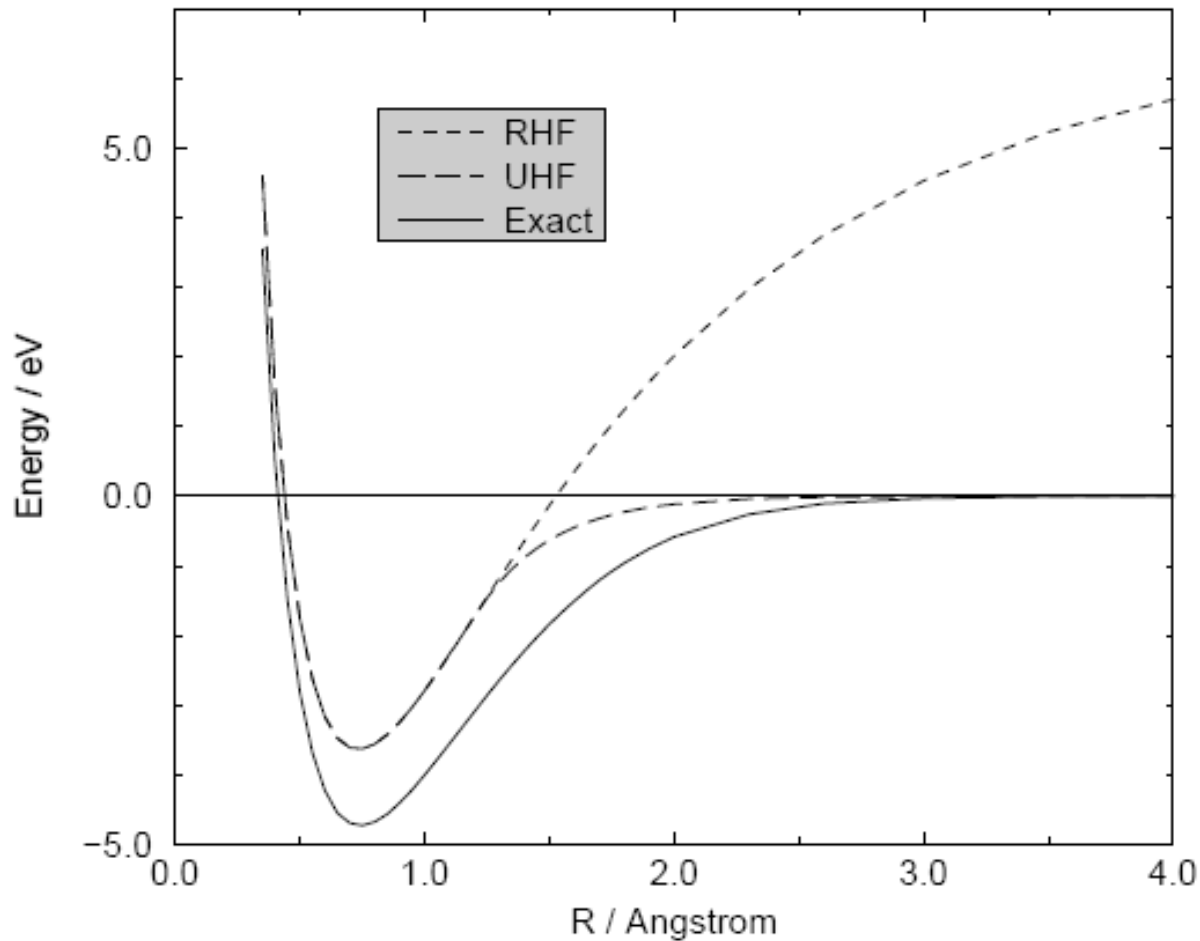
Ограниченный метод Хартри-Фока (RHF): пространственные орбитали для электронов со спинами \uparrow и \downarrow **одинаковы**.

Неограниченный метод Хартри-Фока (UHF): пространственные орбитали для электронов со спинами \uparrow и \downarrow **различны**.



МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА

Расчет энергии молекулы H_2 для различных расстояний R между двумя атомами H



При разрыве валентных связей, когда из системы с закрытыми оболочками (четное число электронов) образуются две системы с открытыми оболочками (нечетное число электронов) применять надо метод **UHF**.

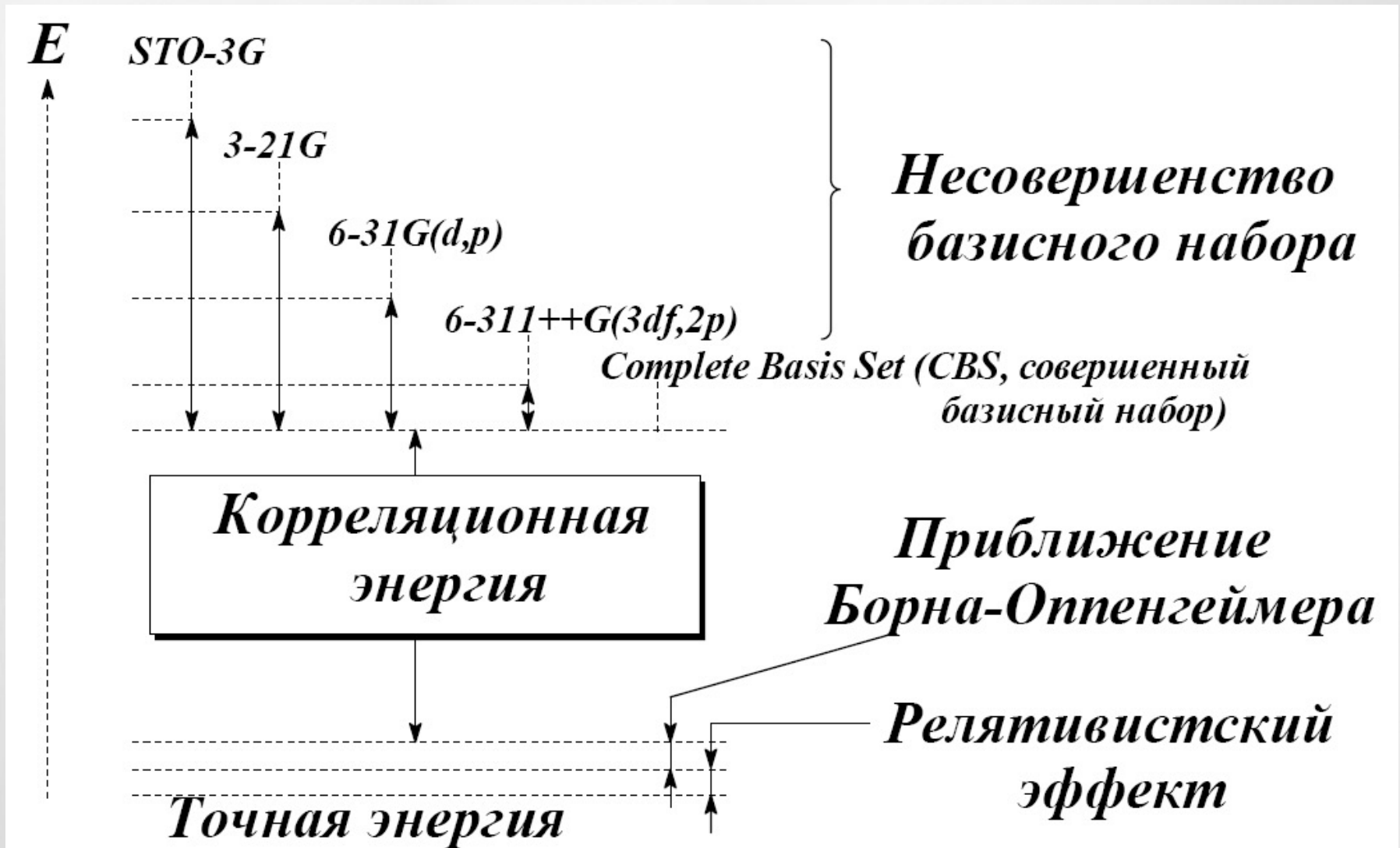
RHF дает неверный результат

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ПАКЕТЫ

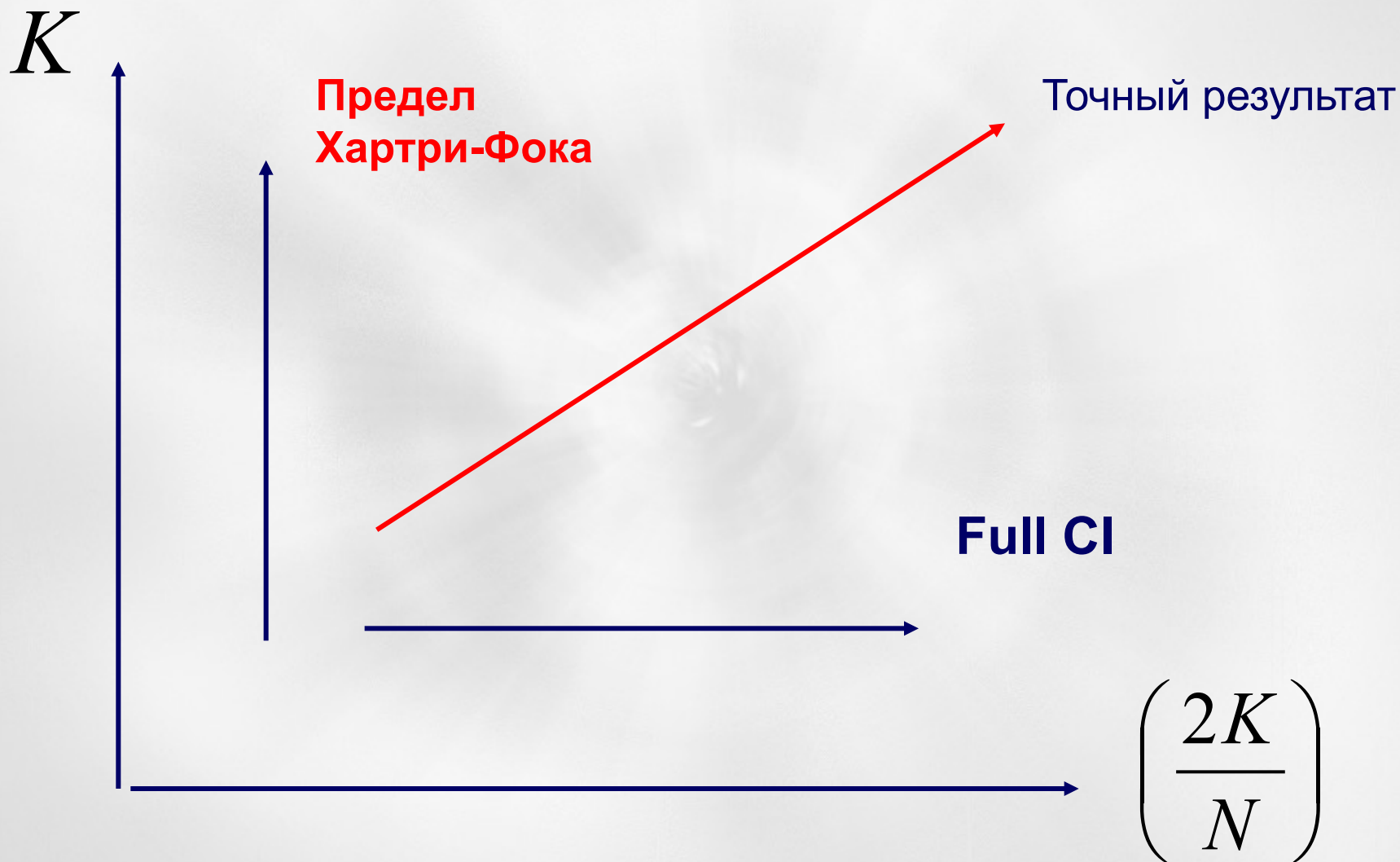
Метод Хартри-Фока реализован во многих распространенных квантовохимических программах.

- **GAUSSIAN-09** - www.gaussian.com (Gaussian Inc.)
- **GAMESS** - www.msg.ameslab.gov/games/ (Gordon Group)
- **MOLPRO** - www.molpro.net (Cardiff University)
- **Dalton** - www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html (University of Cambridge)
- **Jaguar** - www.schrodinger.com (Schrodinger Inc.)
- **COLUMBUS** - www.univie.ac.at/columbus (Ohio State University)
- **Q-Chem** - www.q-chem.com (Q-Chem Inc.)
- **PRIRODA**

Квантовохимические приближения: поправки к энергии молекулы



Конфигурационное взаимодействие (CI)



Спасибо за внимание

- *...Surely every medicine is an innovation; and he that will not apply new remedies, must expect new evils...*
- *...Каждый медицинский метод есть инновация; а кто не хочет применять новые средства, должен ждать новых бед...*

Sir Francis Bacon (1561-1626)



OF INNOVATIONS