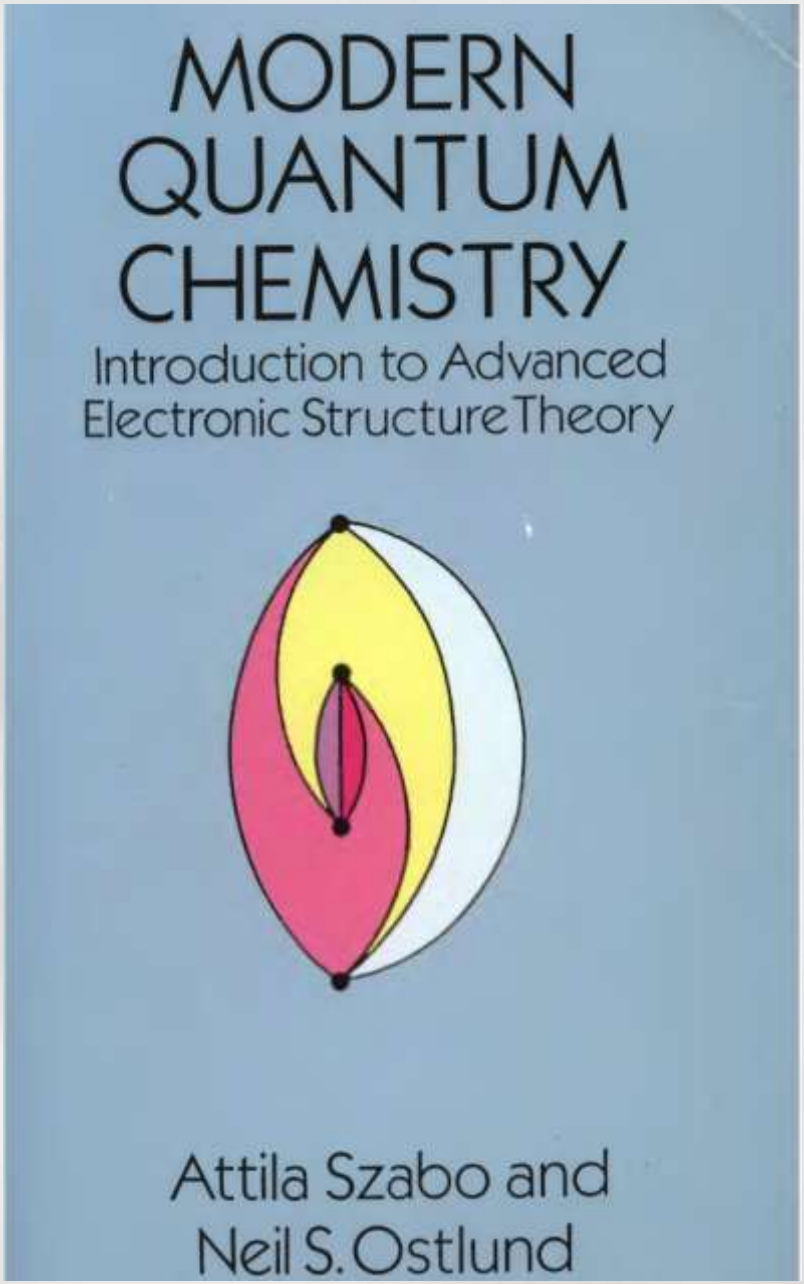
Компьютерные методы в фармакологии

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:

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

Гауссовы функции:

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

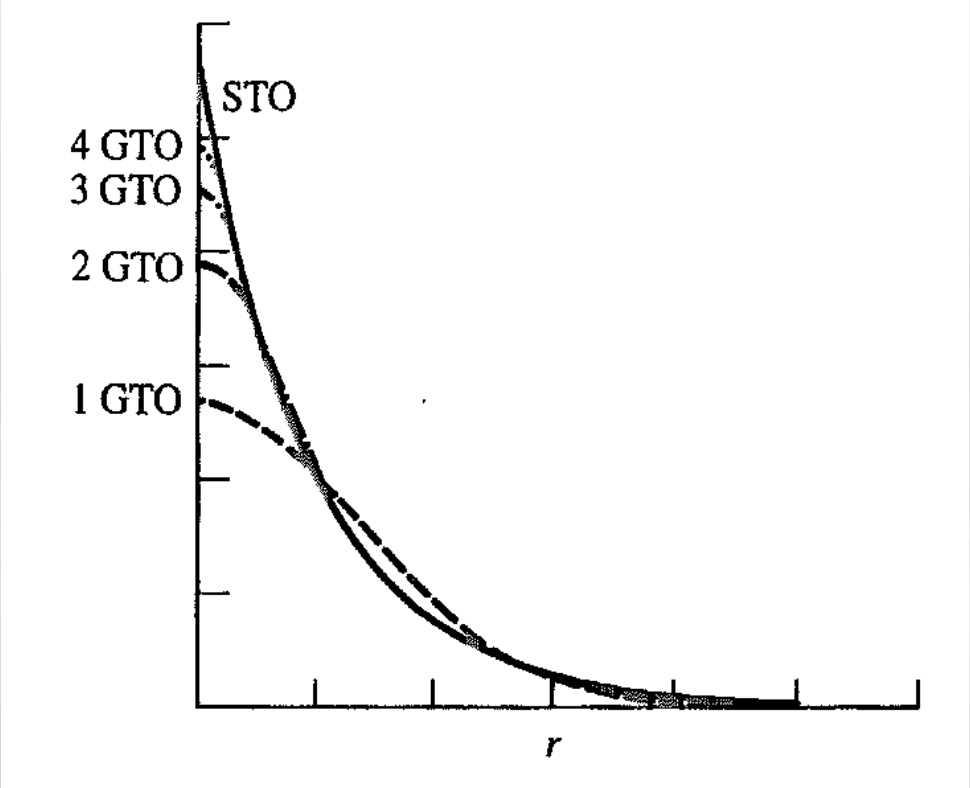
Критерий подгонки коэффициентов $d_{p\mu},\alpha_{p\mu}$ -минимизировать -интеграл:

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

Базис STO-LG

или другое, эквивалентное предыдущему требование:
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

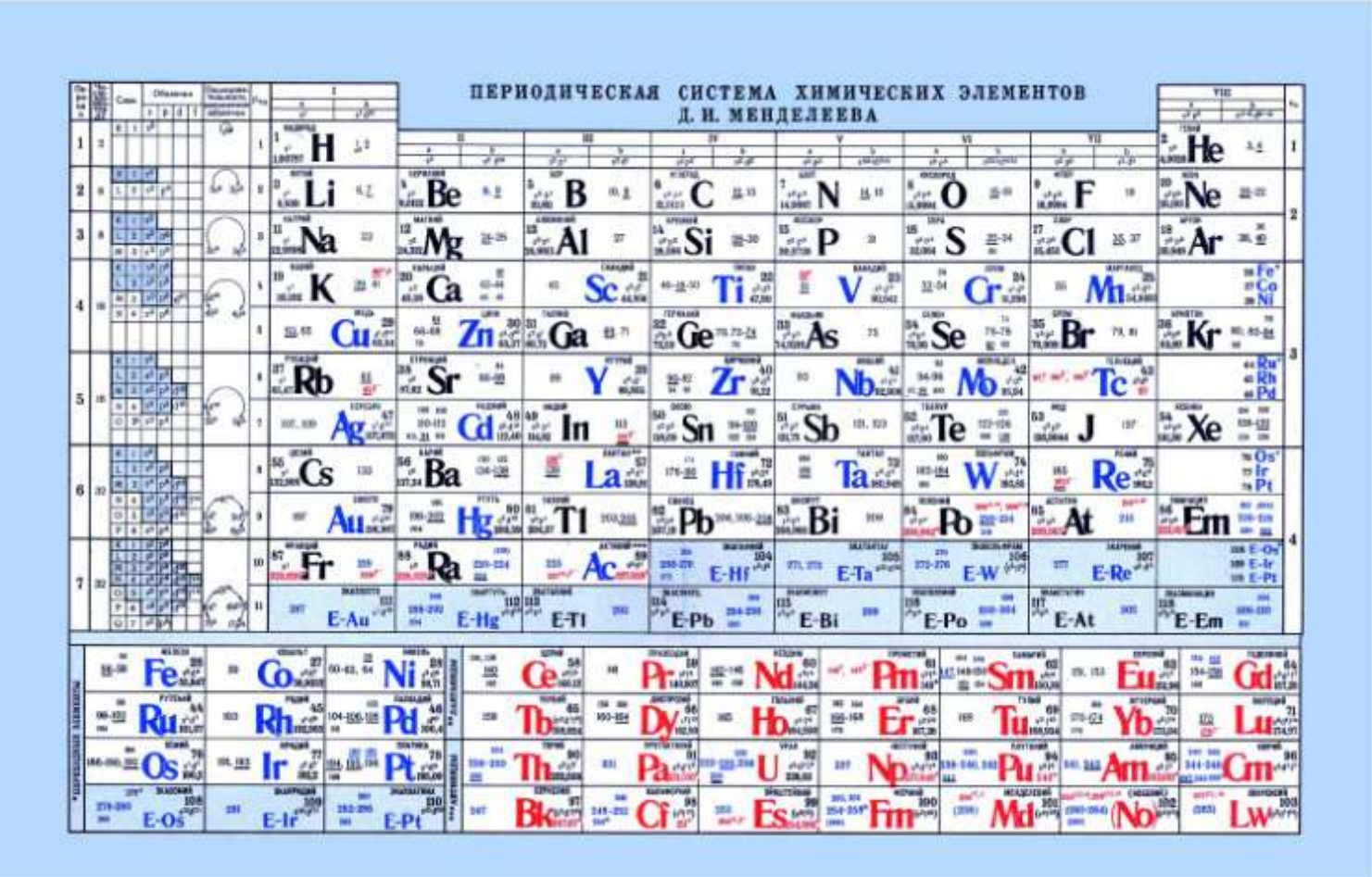
Минимальный базисный набор (minimal basis set) – минимальное число базисных функций, необходимых для представления **всех** занятых атомных орбиталей **каждого** атома в молекуле.

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



Minimal Basis set

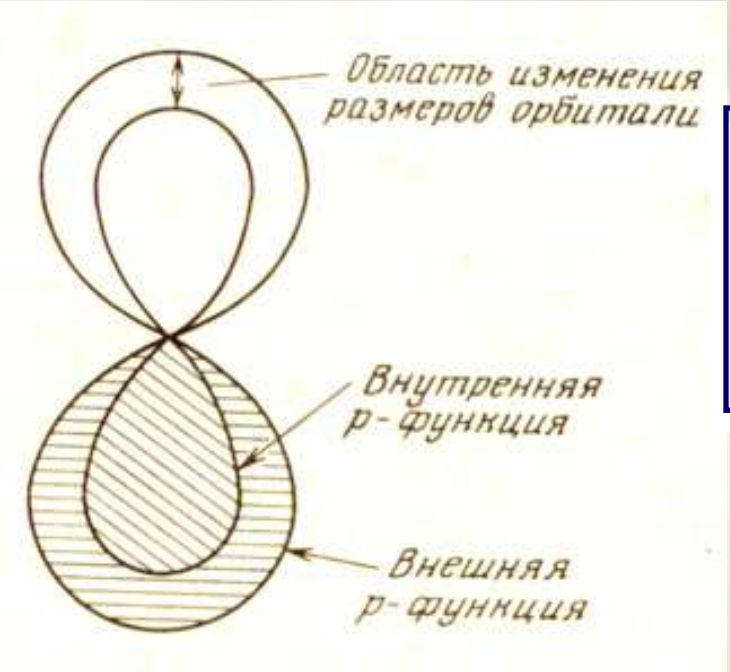
H и He – 1 функция
Li – Ne – 5 функций

Na – Ar – 9 функций
K и Ca – 13 функций

Sc – Kr – 18 функций

РАСШИРЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

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



Пример 2s орбитали

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

ζ_1 и ζ_2 разного размера каждая STO орбиталь разного размера

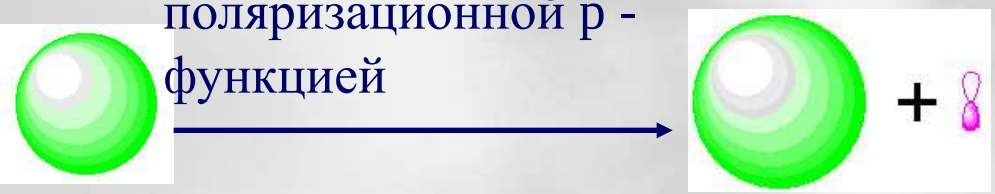
d – процентный вклад второй орбитали в суммарную орбиталь

РАСШИРЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

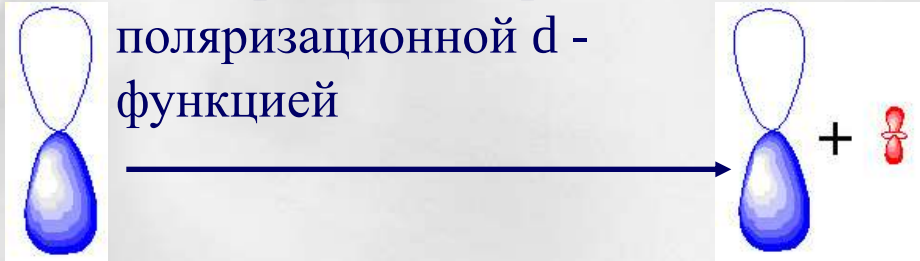
Аналогичным образом строятся базисные наборы – **TZ** (triple-zeta) и **QZ** (quadruple-zeta)

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

Модификация s-орбитали поляризационной p - функцией



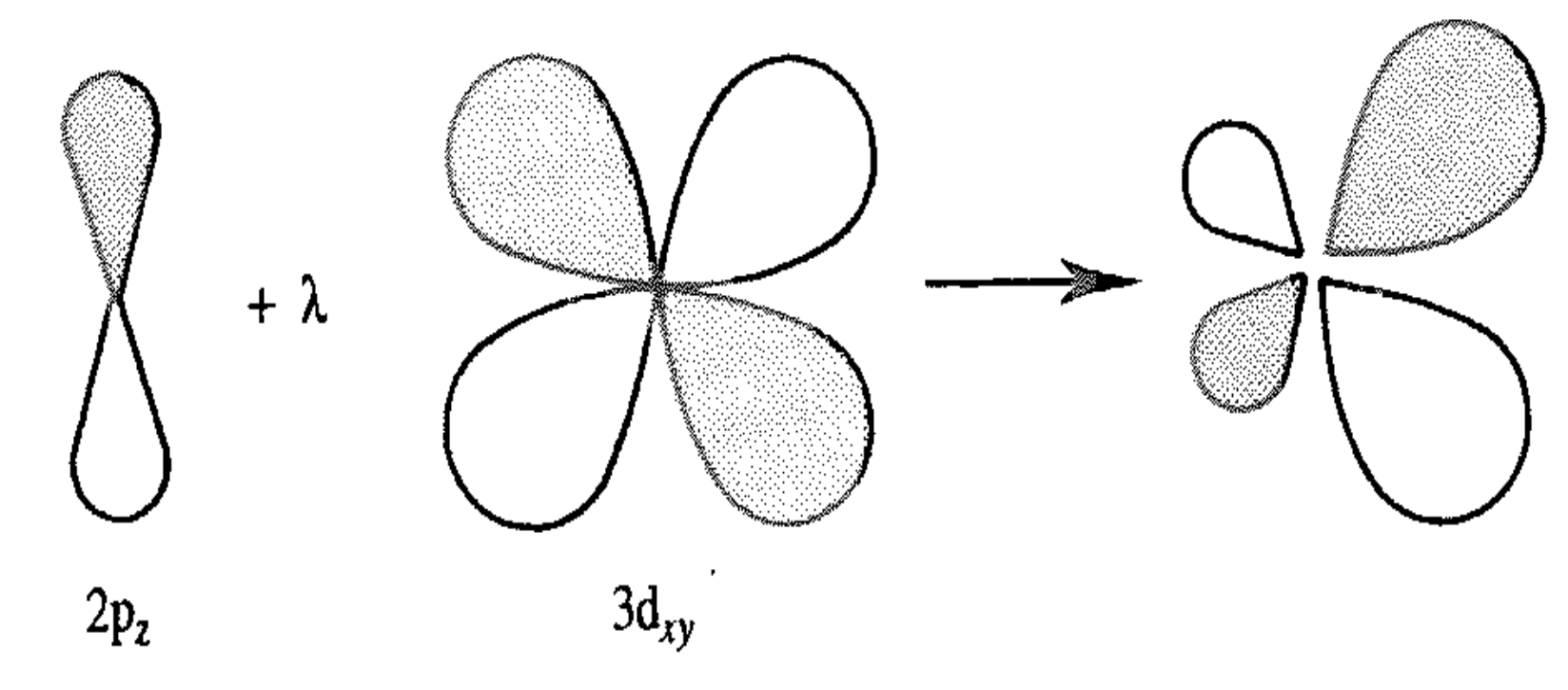
Модификация p-орбитали поляризационной d - функцией



* 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

РАСШИРЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

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 ⟶ **NZP** или **NZPP**

Введение диффузных функций ⟶ **NZP+** или **NZP++**

Учет валентно-расщепленных орбиталей ⟶ **NZV**

<u>Double-zeta</u> <u>базис:</u>

молекула $\mathbf{C_2H_2}$ **(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:

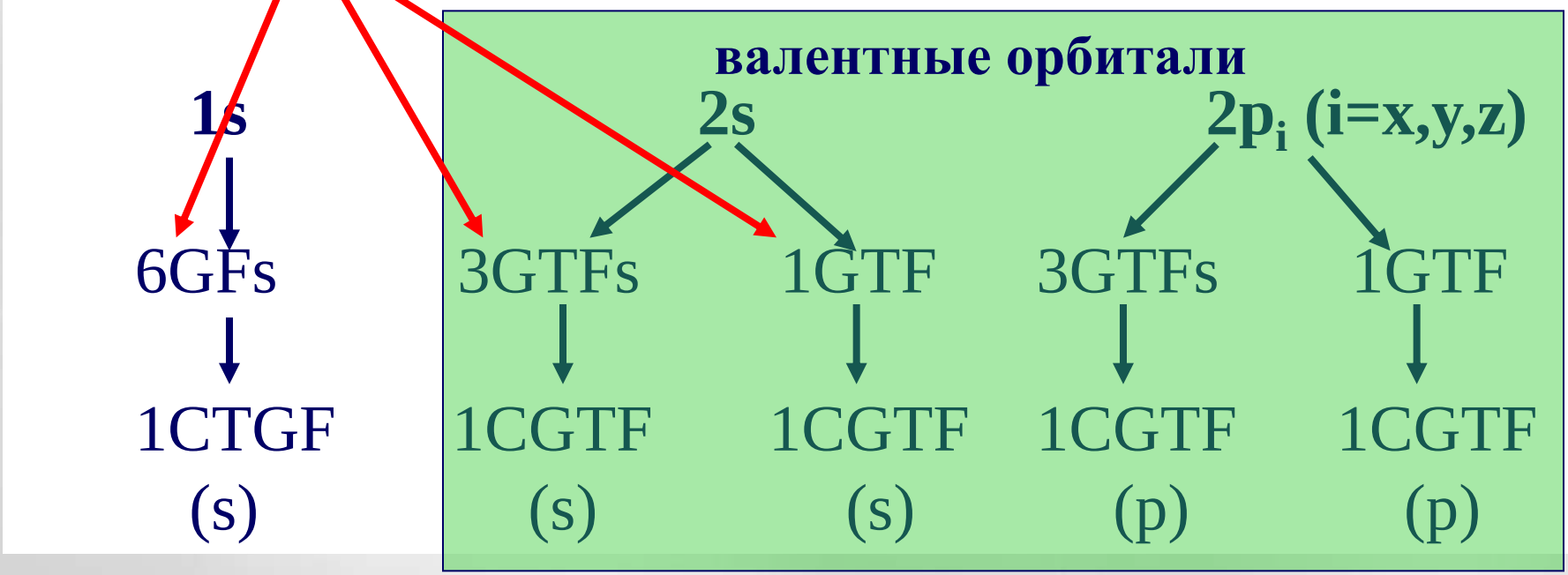
X-YZWG и **X-YZWVG**

POPLE'S БАЗИСЫ

Введение поляризационных функций → **X-YZG*** или **X-YZG****

Введение диффузных функций → **X-YZ+G** или **X-YZ++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:

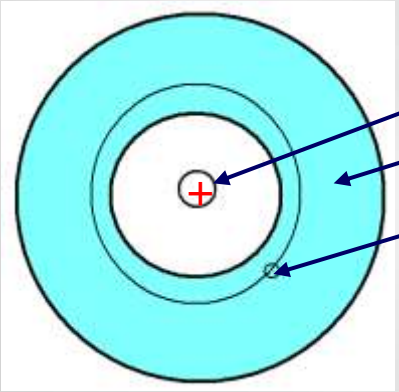
$$\hat{f}(i)\chi(\vec{x}_i) = \varepsilon\chi(\vec{x}_i)$$

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

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

где оператор $\hat{\upsilon}^{HF}(i)$ 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 $\hat{\upsilon}^{HF}(i)$ 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.

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

1. Задаем начальные орбитали всех электронов.
2. Находим средний потенциал Хартри-Фока. $\hat{\upsilon}^{HF}(i)$
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: $\{\chi_i^{(0)}(\vec{x})\}\{\chi_i^{(1)}(\vec{x})\}$ $\{\chi_i^{(n)}(\vec{x})\}$ $\{\chi_i^{(n+p)}(\vec{x})\}$

Взаимодействующие электроны
Метод Хартри-Фока

В конечном счете самосогласованное решение уравнения Хартри-Фока дает

набор собственных функций $\left\{\chi_k(\vec{x})\right\}$ это набор спин-орбиталей

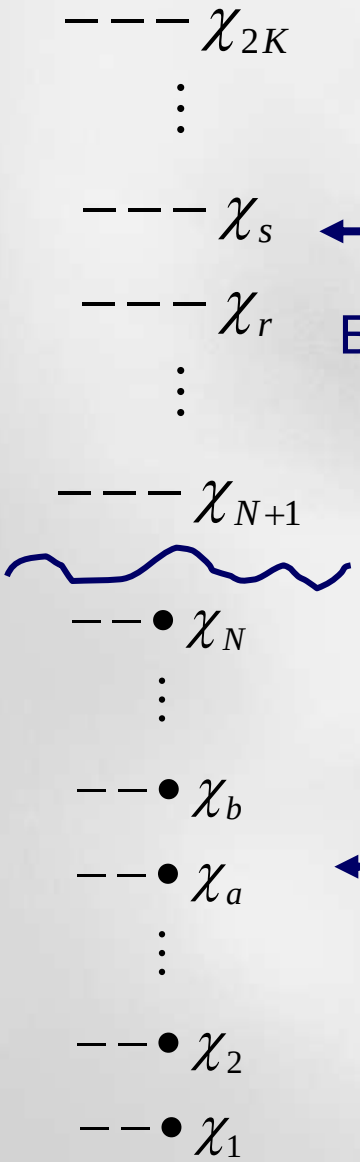
и набор собственных значений $\left\{\varepsilon_k\right\}$ - набор орбитальных энергий

N – число электронов в системе. N спин-орбиталей с наинизшими 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



Виртуальные спин-орбитали

Базисный набор пространственных функций всегда конечен

$$\{\phi_\mu(\vec{r})\}, \mu = 1,2,\ldots,K$$

Тогда спин-орбиталей, найденных из уравнения Хартри-Фока будет 2K, K пространственных орбиталей со спином «вверх» ↑, и K орбиталей со спином «вниз» ↑

Заполненные (occupied) спин-орбитали

Взаимодействующие электроны
Метод Хартри-Фока

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

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

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

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:

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

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

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

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА (RHF)

Закрытые электронные оболочки – <u>*четное число электронов*</u>

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

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

$$- - - - -$$

$$- \uparrow\downarrow - \psi_n$$

$$- \uparrow\downarrow - \psi_m$$

$$\vdots$$

$$- \uparrow\downarrow - \psi_3$$

$$- \uparrow\downarrow - \psi_2$$

$$- \uparrow\downarrow - \psi_1$$

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

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

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

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

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

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

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:

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

Clemens C. J. Roothaan

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

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

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

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

Здесь индексы μ, ν относятся к базисным функциям ϕ_μ, ϕ_ν

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

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

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

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

индекс «a» относится к молекулярной орбитали:

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

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

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

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

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

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

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

Плотность заряда:

$$\rho(\vec{r}) = 2\sum_{a}^{N/2} \left|\psi_a(\vec{r})\right|^2,$$

$$\int d\vec{r}\,\rho(\vec{r}) = 2\sum_{a}^{N/2} \int d\vec{r} \left|\psi_a(\vec{r})\right|^2 = 2\sum_{a}^{N/2} 1 = N$$

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

Используя разложение орбиталей по базисным функциям:

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

получаем выражение для плотности заряда:

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

- 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 **<u>большое количество двух электронных интегралов.</u>** В разложении орбиталей по базису

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

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 $= O\left(K^4/8\right)$

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:

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

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

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

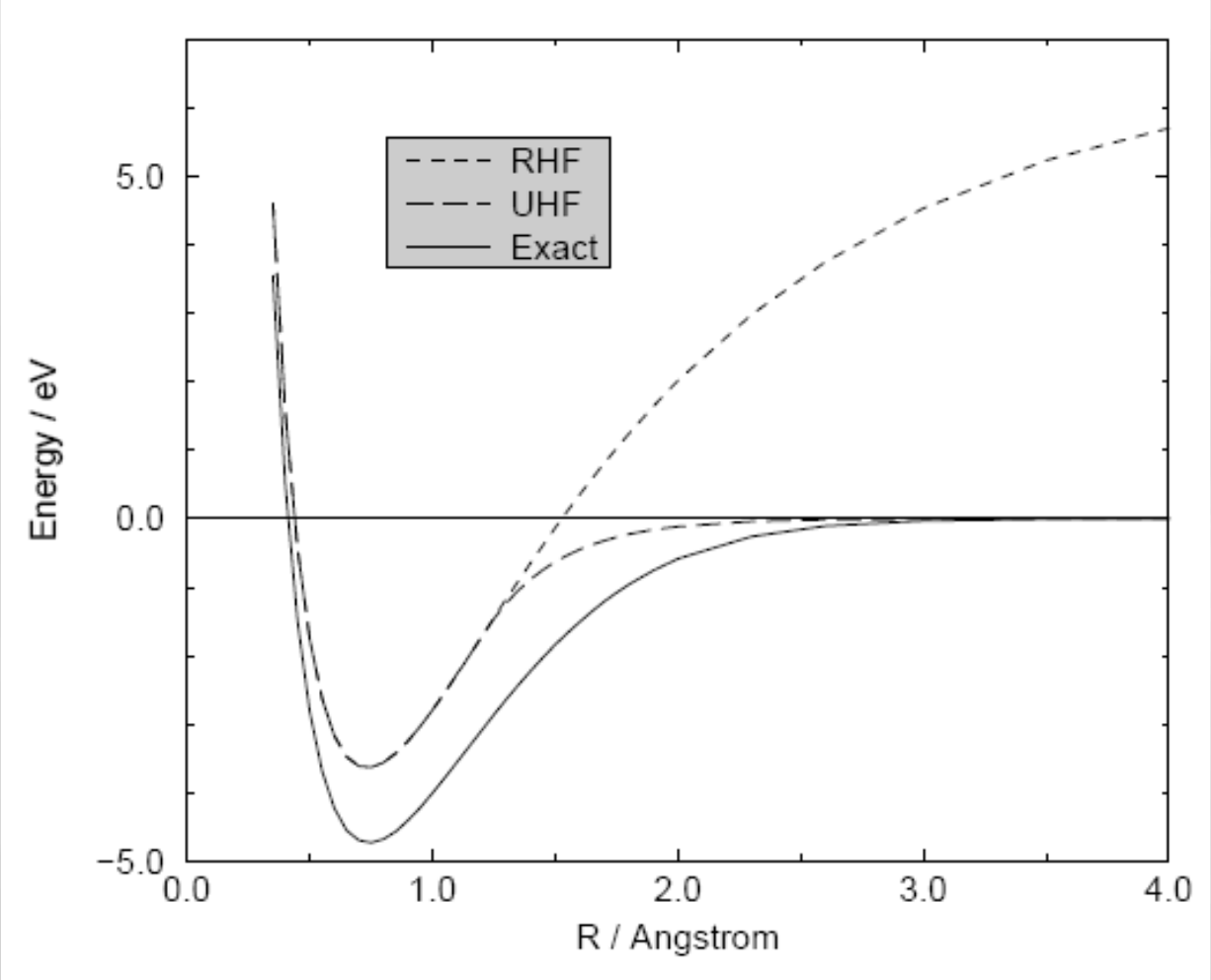
Ограниченный метод Хартри-Фока (**RHF): пространственные орбитали для электронов со спинами ↑ и ↓ одинаковы**.

Неограниченный метод Хартри-Фока **(UHF)**: **пространственные орбитали для электронов со спинами ↑ и ↓ различны.**

α, β	α	β
$---\psi_n$	$---\psi_n$	$---\phi_n$
$-\uparrow\downarrow-\psi_m$	$-\uparrow-\psi_m$	$---\phi_m$
$-\uparrow\downarrow-\psi_k$	$-\uparrow-\psi_k$	$-\downarrow-\phi_k$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$-\uparrow\downarrow-\psi_3$	$-\uparrow-\psi_2$	$-\downarrow-\phi_2$
$-\uparrow\downarrow-\psi_2$	$-\uparrow-\psi_2$	$-\downarrow-\phi_2$
$-\uparrow\downarrow-\psi_1$	$-\uparrow-\psi_1$	$-\downarrow-\phi_1$

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**.

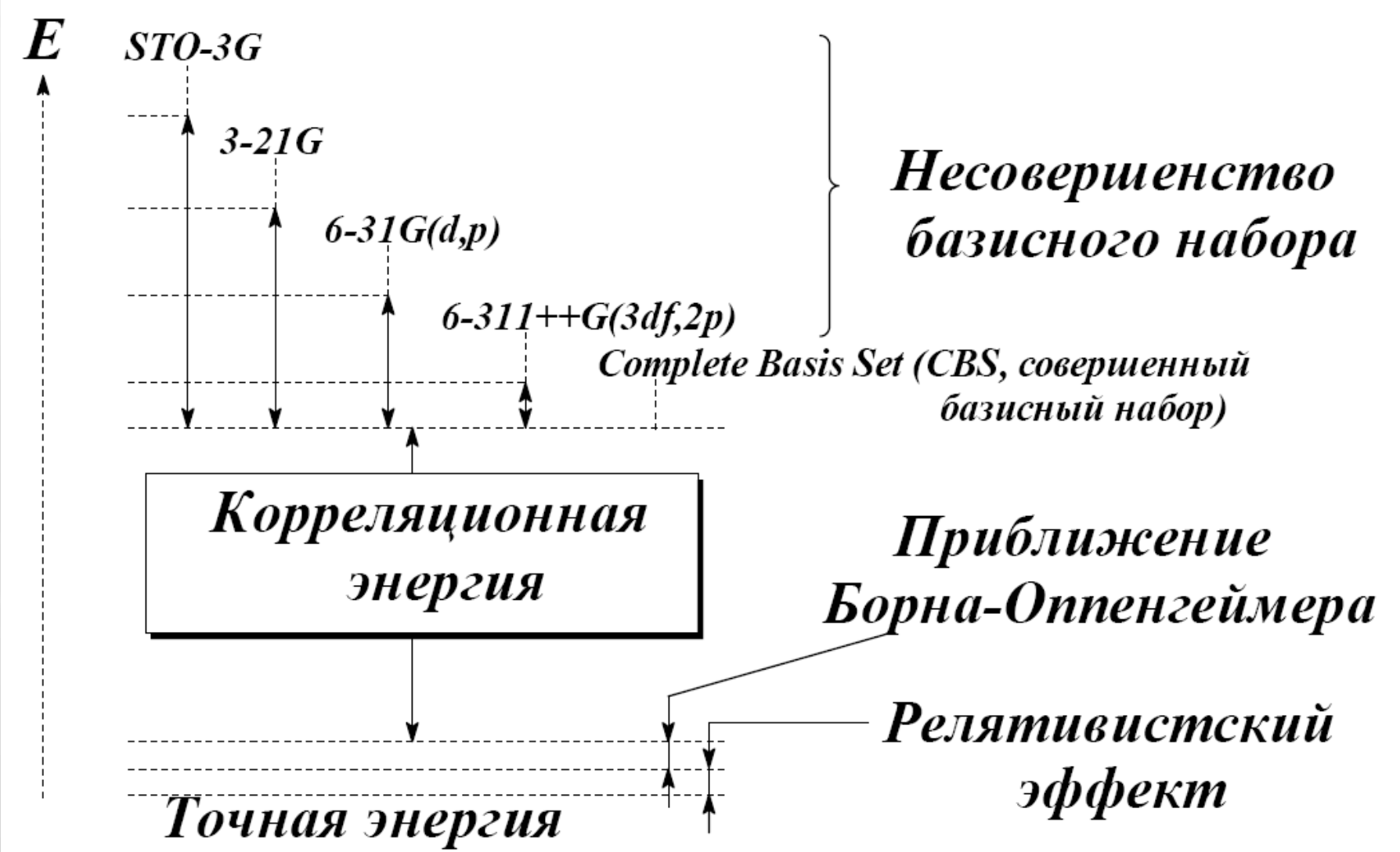
RHF дает неверный результат

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ПАКЕТЫ

Метод Хартри-Фока реализован во многих распространенных квантовохимических программах.

- **GAUSSIAN-09** - **www.gaussian.com** (Gaussian Inc.)
- **GAMESS** - **www.msg.ameslab.gov/gamess/** (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