

Компьютерные методы в фармакологии



В.Б.Сулимов

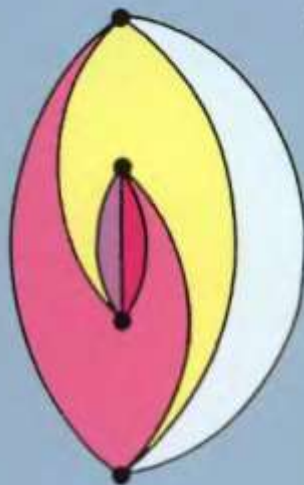
НИВЦ МГУ

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:

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

Гауссовы функции:

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

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:

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

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

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

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

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

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

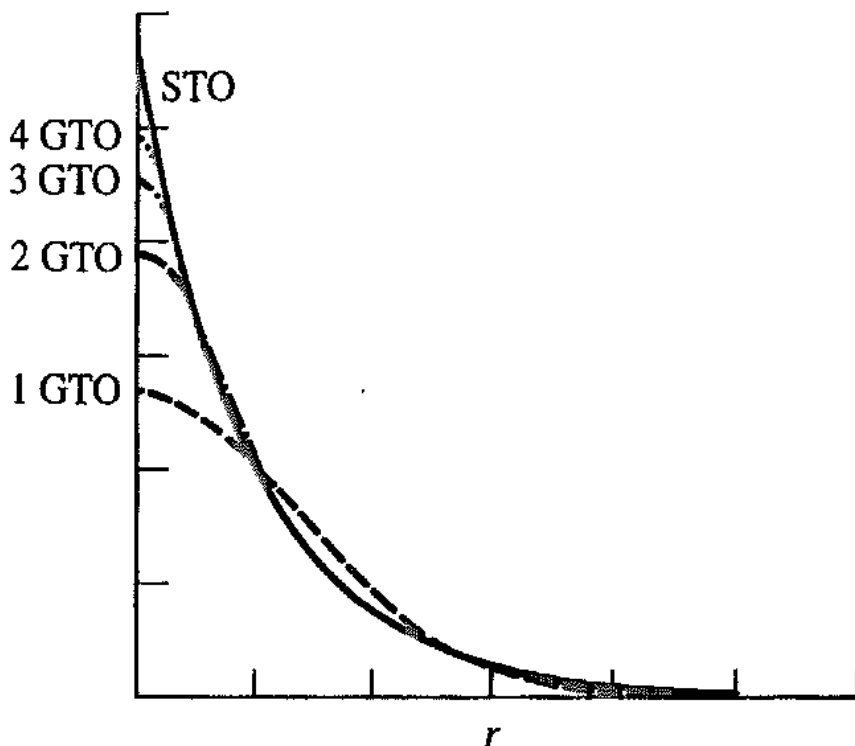
Критерий подгонки коэффициентов $d_{p\mu}, \alpha_{p\mu}$ -минимизировать -интеграл:

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

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

№ п/п		Символ		Обозначение		Группа		Период		ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ																		№ п/п		Символ		Обозначение		Группа		Период																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
										Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18		19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36		37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54		55		56		57		58		59		60		61		62		63		64		65		66		67		68		69		70		71		72		73		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86		87		88		89		90		91		92		93		94		95		96		97		98		99		100		101		102		103		104		105		106		107		108		109		110		111		112		113		114		115		116		117		118		119		120		121		122		123		124		125		126		127		128		129		130		131		132		133		134		135		136		137		138		139		140		141		142		143		144		145		146		147		148		149		150		151		152		153		154		155		156		157		158		159		160		161		162		163		164		165		166		167		168		169		170		171		172		173		174		175		176		177		178		179		180		181		182		183		184		185		186		187		188		189		190		191		192		193		194		195		196		197		198		199		200		201		202		203		204		205		206		207		208		209		210		211		212		213		214		215		216		217		218		219		220		221		222		223		224		225		226		227		228		229		230		231		232		233		234		235		236		237		238		239		240		241		242		243		244		245		246		247		248		249		250		251		252		253		254		255		256		257		258		259		260		261		262		263		264		265		266		267		268		269		270		271		272		273		274		275		276		277		278		279		280		281		282		283		284		285		286		287		288		289		290		291		292		293		294		295		296		297		298		299		300		301		302		303		304		305		306		307		308		309		310		311		312		313		314		315		316		317		318		319		320		321		322		323		324		325		326		327		328		329		330		331		332		333		334		335		336		337		338		339		340		341		342		343		344		345		346		347		348		349		350		351		352		353		354		355		356		357		358		359		360		361		362		363		364		365		366		367		368		369		370		371		372		373		374		375		376		377		378		379		380		381		382		383		384		385		386		387		388		389		390		391		392		393		394		395		396		397		398		399		400		401		402		403		404		405		406		407		408		409		410		411		412		413		414		415		416		417		418		419		420		421		422		423		424		425		426		427		428		429		430		431		432		433		434		435		436		437		438		439		440		441		442		443		444		445		446		447		448		449		450		451		452		453		454		455		456		457		458		459		460		461		462		463		464		465		466		467		468		469		470		471		472		473		474		475		476		477		478		479		480		481		482		483		484		485		486		487		488		489		490		491		492		493		494		495		496		497		498		499		500		501		502		503		504		505		506		507		508		509		510		511		512		513		514		515		516		517		518		519		520		521		522		523		524		525		526		527		528		529		530		531		532		533		534		535		536		537		538		539		540		541		542		543		544		545		546		547		548		549		550		551		552		553		554		555		556		557		558		559		560		561		562		563		564		565		566		567		568		569		570		571		572		573		574		575		576		577		578		579		580		581		582		583		584		585		586		587		588		589		590		591		592		593		594		595		596		597		598		599		600		601		602		603		604		605		606		607		608		609		610		611		612		613		614		615		616		617		618		619		620		621		622		623		624		625		626		627		628		629		630		631		632		633		634		635		636		637		638		639		640		641		642		643		644		645		646		647		648		649		650		651		652		653		654		655		656		657		658		659		660		661		662		663		664		665		666		667		668		669		670		671		672		673		674		675		676		677		678		679		680		681		682		683		684		685		686		687		688		689		690		691		692		693		694		695		696		697		698		699		700		701		702		703		704		705		706		707		708		709		710		711		712		713		714		715		716		717		718		719		720		721		722		723		724		725		726		727		728		729		730		731		732		733		734		735		736		737		738		739		740		741		742		743		744		745		746		747		748		749		750		751		752		753		754		755		756		757		758		759		760		761		762		763		764		765		766		767		768		769		770		771		772		773		774		775		776		777		778		779		780		781		782		783		784		785		786		787		788		789		790		791		792		793		794		795		796		797		798		799		800		801		802		803		804		805		806		807		808		809		810		811		812		813		814		815		816		817		818		819		820		821		822		823		824		825		826		827		828		829		830		831		832		833		834		835		836		837		838		839		840		841		842		843		844		845		846		847		848		849		850		851		852		853		854		855		856		857		858		859		860		861		862		863		864		865		866		867		868		869		870		871		872		873		874		875		876		877		878		879		880		881		882		883		884		885		886		887		888		889		890		891		892		893		894		895		896		897		898		899		900		901		902		903		904		905		906		907		908		909		910		911		912		913		914		915		916		917		918		919		920		921		922		923		924		925		926		927		928		929		930		931		932		933		934		935		936		937		938		939		940		941		942		943		944		945		946		947		948		949		950		951		952		953		954		955		956		957		958		959		960		961		962		963		964		965		966		967		968		969		970		971		972		973		974		975		976		977		978		979		980		981		982		983		984		985		986		987		988		989		990		991		992		993		994		995		996		997		998		999		1000	

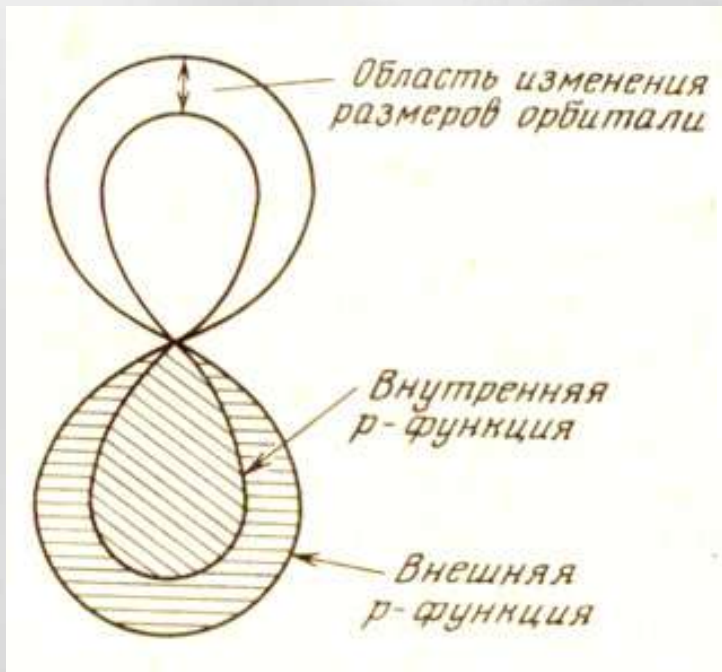
Minimal
Basis set

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

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

Sc – Kr – 18
функций

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

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

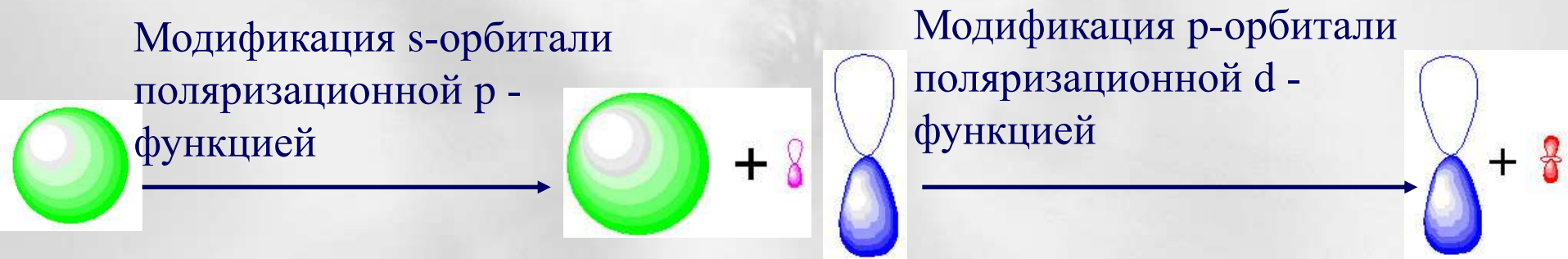
ζ_1 и ζ_2 разного размера
каждая STO орбиталь
разного размера

d – процентный вклад второй орбитали в суммарную орбиталь

РАСШИРЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

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

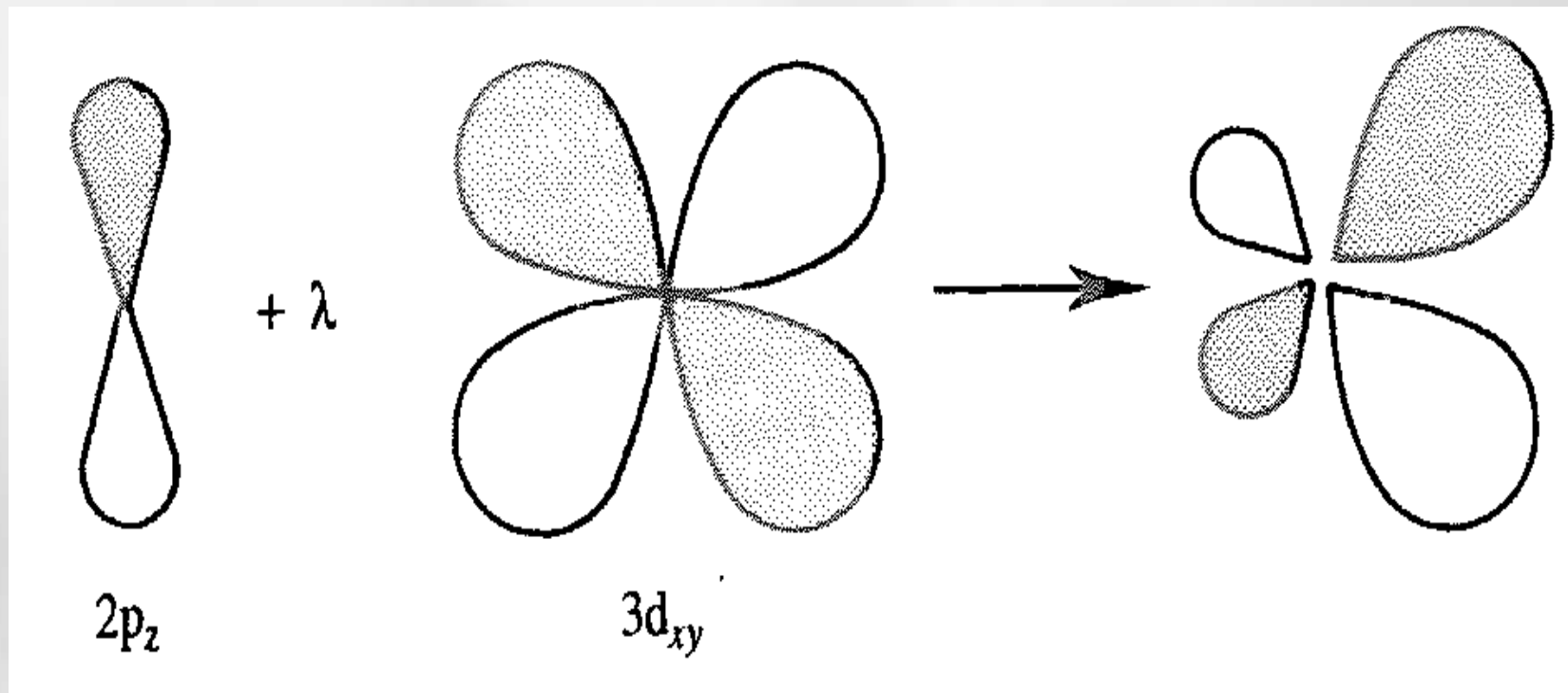
В некоторых расчетах необходимо добавить **поляризационные функции** к **NZ** базисным наборам для того, чтобы учесть эффект размывания форм атомных орбиталей при сближении атомов.



* 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 → **NZP** или **NZPP**

Введение диффузных функций → **NZP+** или **NZP++**

Учет валентно-расщепленных орбиталей → **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

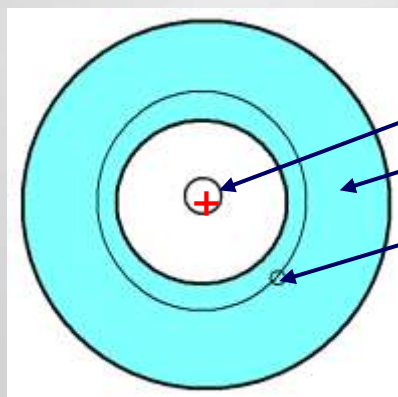
Найти такие спин-орбитали можно, решив уравнение **Хартри-Фока**:

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

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

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

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

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

1. Задаем начальные орбитали всех электронов.
2. Находим **средний потенциал Хартри-Фока**. $\hat{v}^{HF}(i)$
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:

$$\chi_i^{(0)}(\vec{x}) \quad \chi_i^{(1)}(\vec{x}) \qquad \chi_i^{(n)}(\vec{x}) \quad \chi_i^{(n+p)}(\vec{x})$$

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 ε_k^- - набор орбитальных энергий

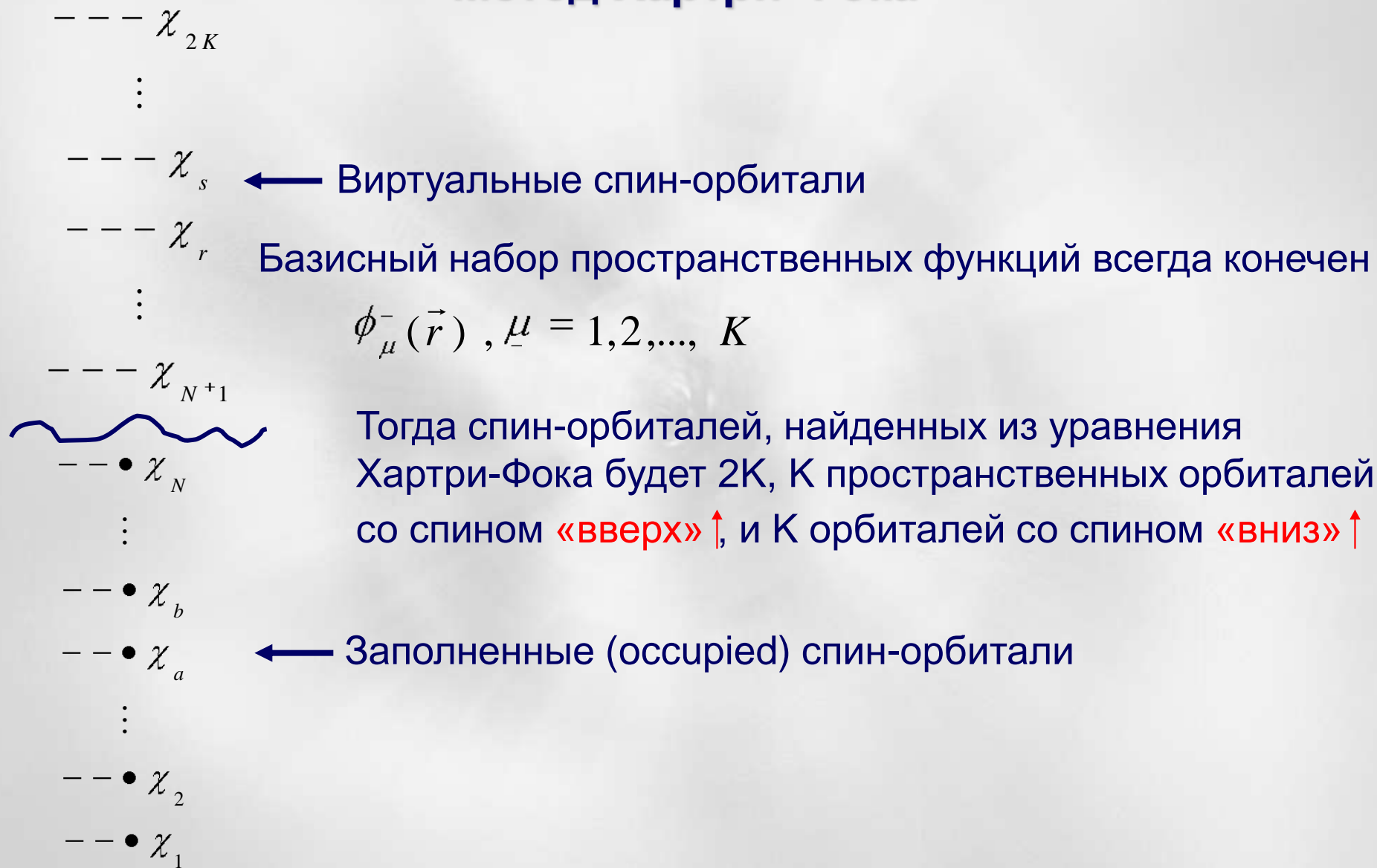
N – число электронов в системе. N спин-орбиталей с наименьшими значениями орбитальных энергий называются «ЗАНЯТЫМИ».

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

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

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

$$v^{HF}(1) = \sum_b J_b(1) - K_b(1).$$

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:

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

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

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

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

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

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

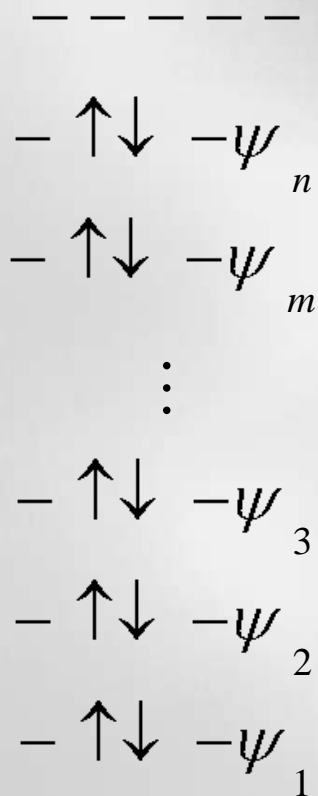
$$f(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1),$$

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

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

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

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



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)

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

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

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

$$= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2 \langle \mu | J_a | \nu \rangle - \langle \mu | K_a | \nu \rangle$$

$$\langle \mu | K_a | \nu \rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_a^*(\vec{r}_2) \phi_\nu(\vec{r}_2)$$

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: $\hat{F}\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\epsilon$,

где ϵ - 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)

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

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.

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

Если базисные функции вещественные, то

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu | \lambda \rangle \langle \nu | \sigma \rangle = \langle \lambda\sigma | \mu\nu \rangle, etc$$

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:

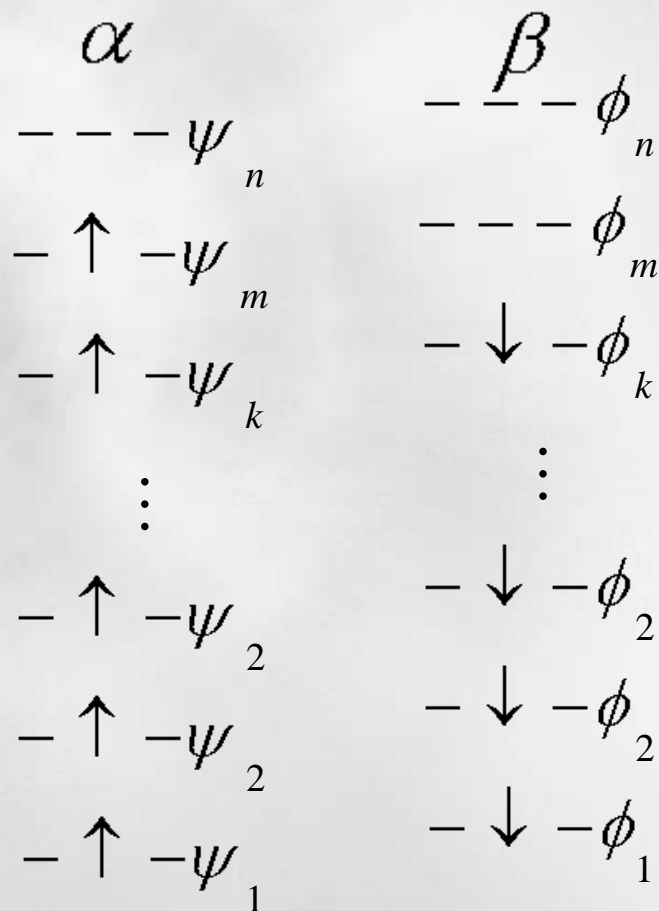
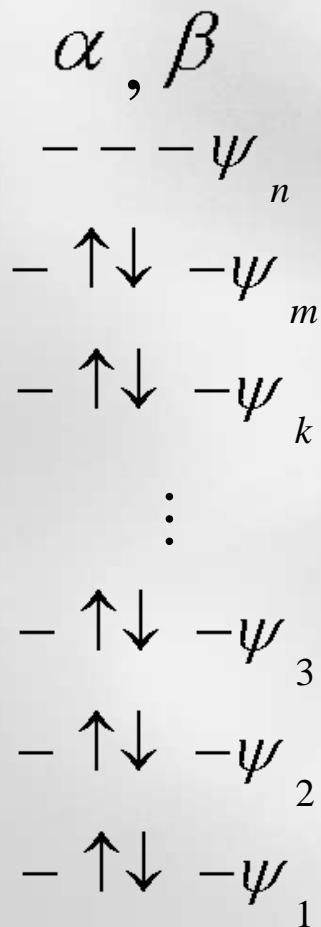
$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu} P_{\nu\mu}$$

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

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

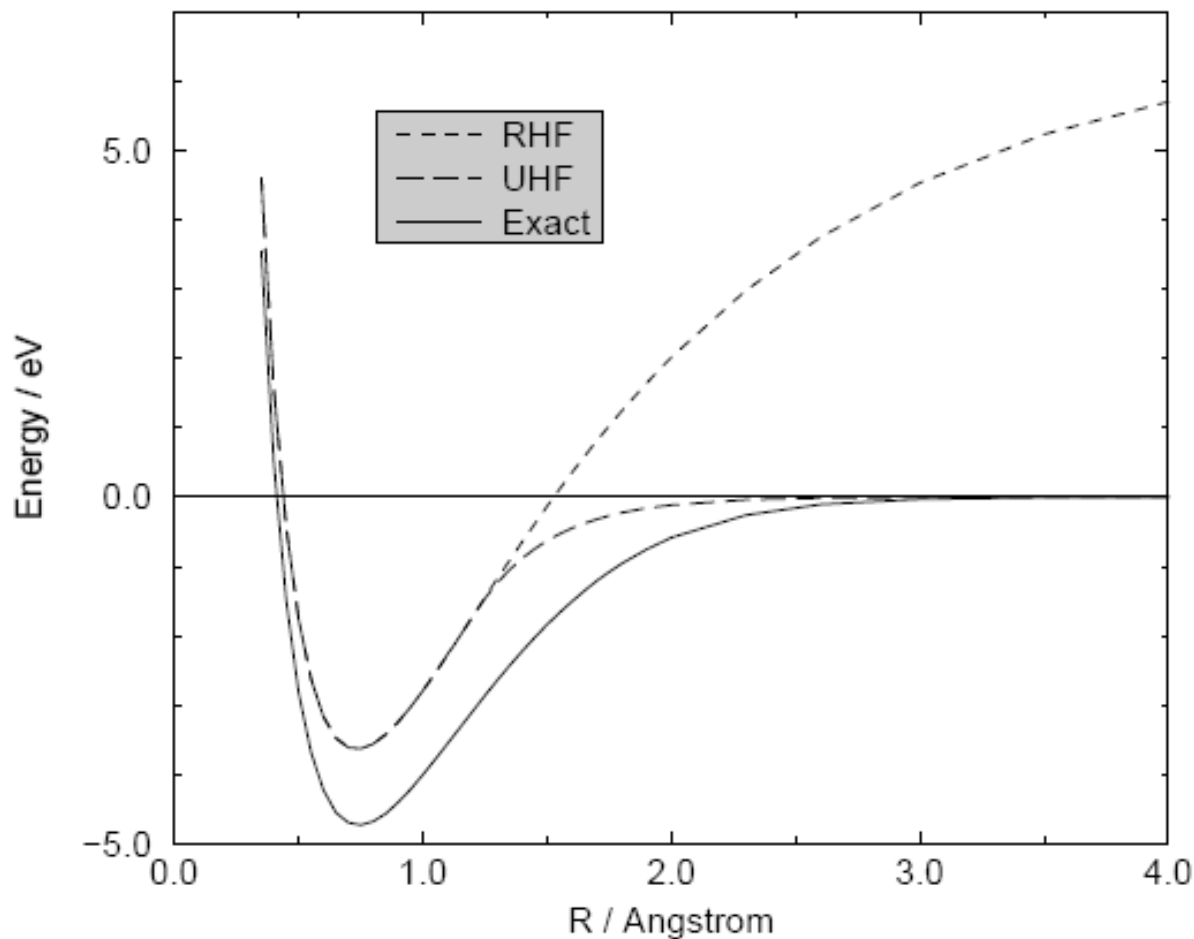
Ограниченный метод Хартри-Фока (RHF): пространственные орбитали для электронов со спинами \uparrow и \downarrow **одинаковы**.

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**.

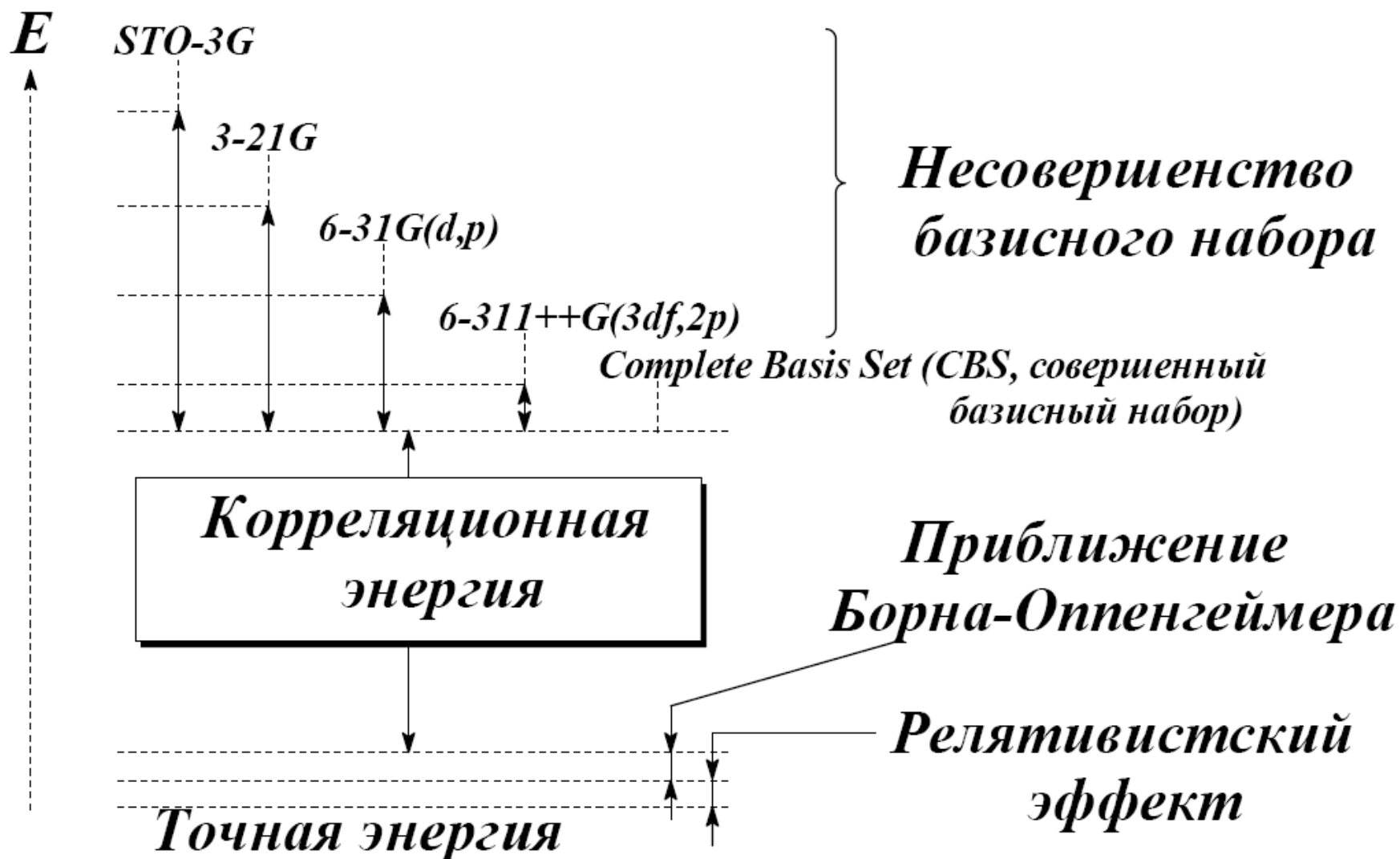
RHF дает неверный результат

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ПАКЕТЫ

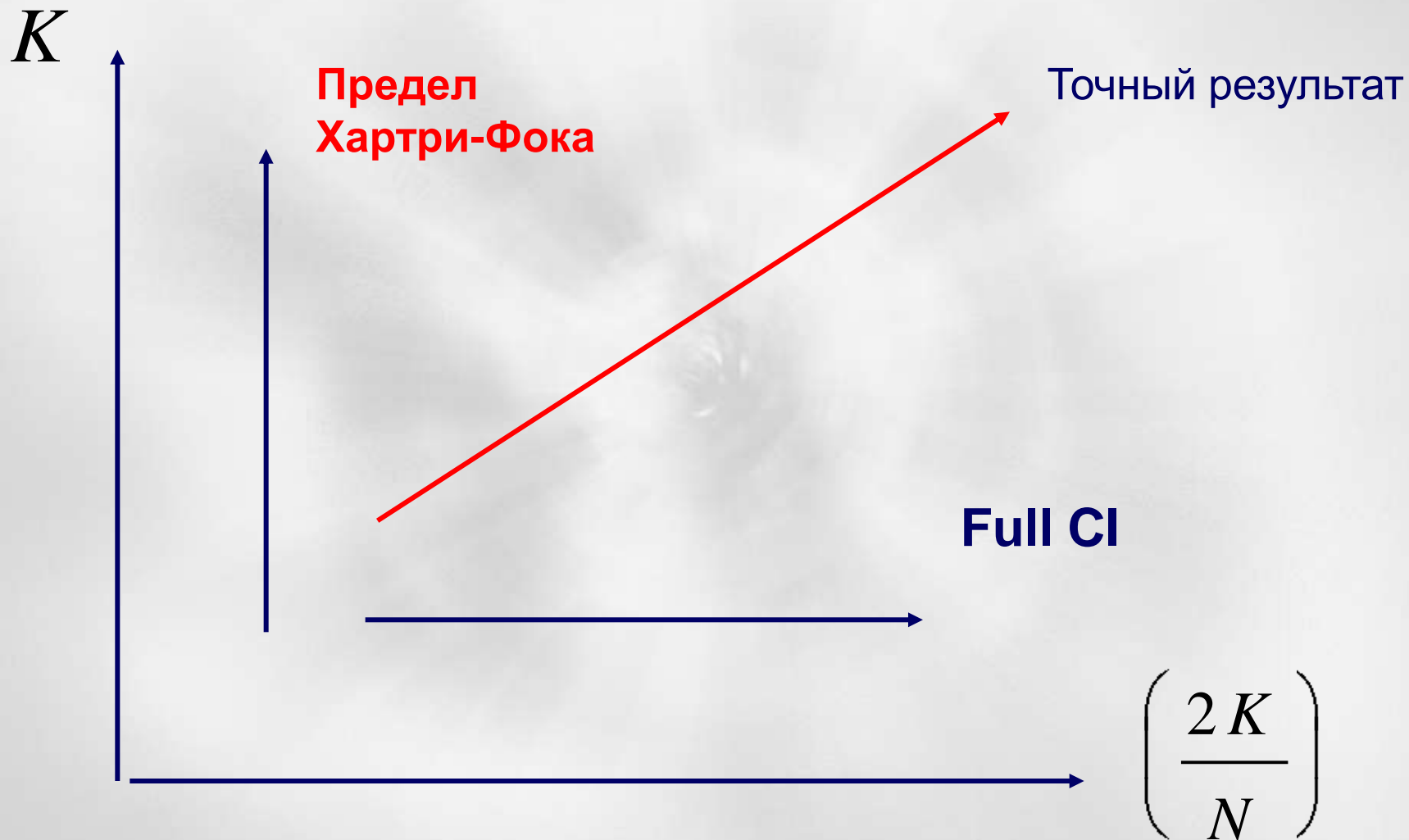
Метод Хартри-Фока реализован во многих распространенных квантовохимических программах.

- **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