

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

# Пост Хартрі-Фоківські методи

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., 1013-1014
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.75, 'Mn': 0.61, 'Co': 0.64,
    'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

Лекції з квантової хімії

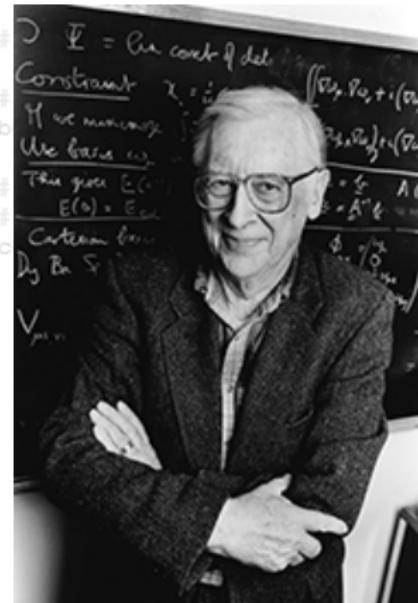
1013-1014

Пономаренко С. М.

# Сер Джон Ентоні Попл

Лауреат Нобелівської премії по хімії (1998)

```
import sys, math
```



Попл Дж. Е. (1925 – 2004)

Попл Д. А. Квантово-химические модели. //  
Усп. физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 349

Істотний прихованій дефект методу Хартрі-Фока полягає у нехтуванні електронною кореляцією в русі електронів з антипаралельними спінами ( $\alpha\beta$ -кореляція).

При використанні однодетермінантних хвильових функцій неявно мається на увазі нехтування електронною  $\alpha\beta$ -кореляцією; робота з уточненими хвильовими функціями неминуче означає використання кількох детермінантів.

# Чому не точний метод Хартрі-Фока?

```
import sys, math
```

Що точно і що не точно в методі Хартрі-Фока:

1. Відносно добре описує **стан молекулярних систем поблизу іх стійких (рівноважних) конфігурацій**, що відповідають точкам мінімуму на поверхнях потенціальної енергії основного електронного стану;
2. дає некоректні оцінки не тільки енергій дисоціації, а й енергетичних бар'єрів, що відповідають перетворенню однієї стійкої молекулярної форми на іншу;
3. не дозволяє розглядати збуджені електронні стани молекул.

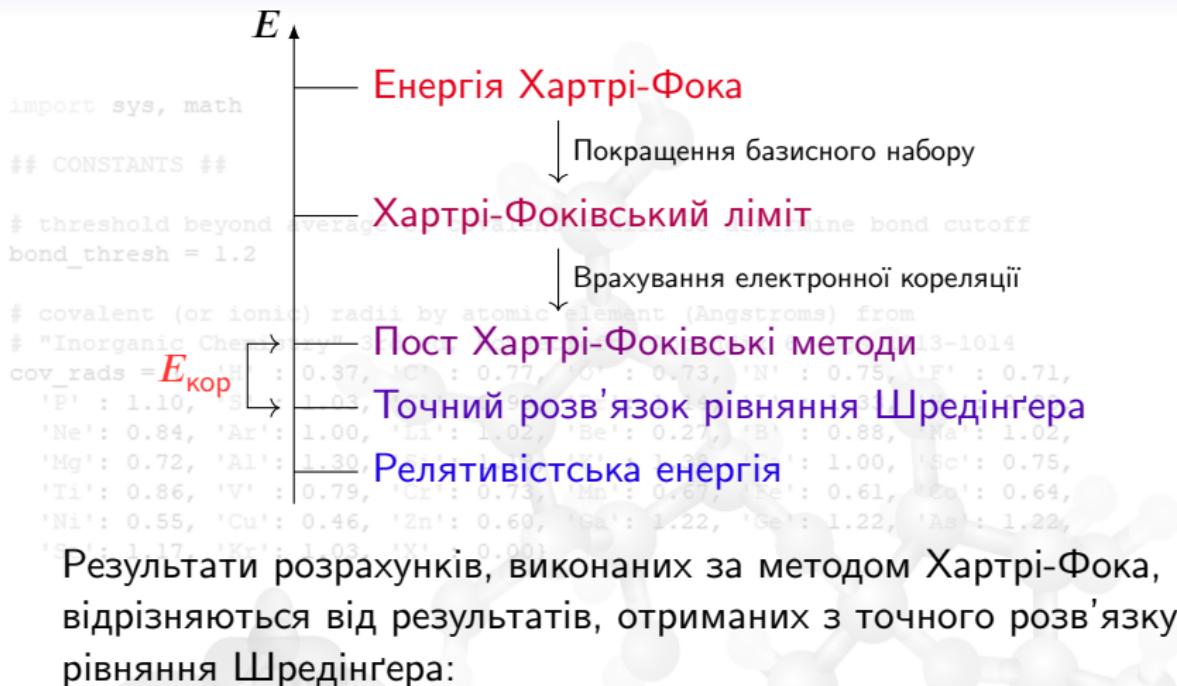
# Чому не точний метод Хартрі-Фока?

Основні причини неточності:

1. Метод використовує **наближення незалежних частинок**, а електронну взаємодію враховує як суму взаємодій кожного електрона із середньою електронною густиною інших електронів.
2. неповнота базисного набору функцій;
3. нехтування релятивістськими ефектами;  
Важливо при розгляді важких атомів
4. відхилення від наближення Борна–Оппенгеймера.

Відхилення від наближення Борна–Оппенгеймера зазвичай незначні для основного стану молекули.

# Енергія електронної кореляції



$$E_{\text{кор}} = E_{\text{точн}} - E_{X\Phi}$$

Створення точних і ефективних методів для визначення внеску кореляції досі є актуальним предметом досліджень в квантової хімії.

# Пост Хартрі-Фоківські методи

```
import sys, math
```

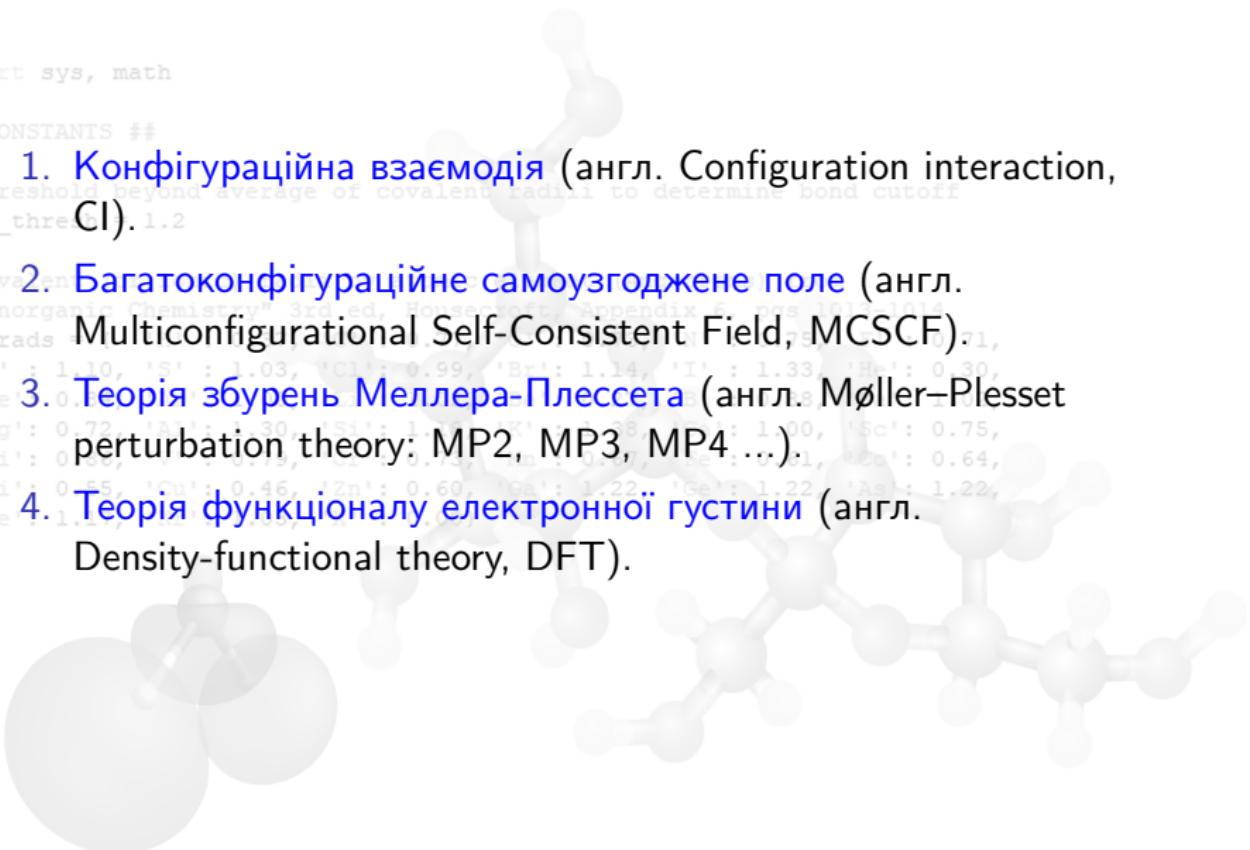
```
## CONSTANTS ##
```

1. Конфігураційна взаємодія (англ. Configuration interaction, CI).

2. Багатоконфігураційне самоузгоджене поле (англ. Multiconfigurational Self-Consistent Field, MCSCF).

3. Теорія збурень Меллера-Плессета (англ. Møller–Plesset perturbation theory: MP2, MP3, MP4 ...).

4. Теорія функціоналу електронної густини (англ. Density-functional theory, DFT).

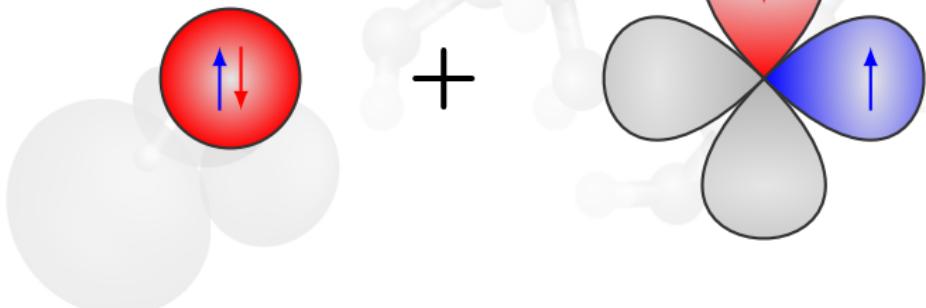


# Метод конфігураційної взаємодії

## Ідея методу

- Розв'язок рівнянь Хартрі-Фока для основного стану атома гелію дає двічі зайняту сферично-симетричну орбіталь (*s*-орбіталь), на якій розміщаються два  $\alpha$  та  $\beta$  електрони. **Кореляція не врахована.**
- Для врахування кулонівської кореляції необхідно включити в хвильову функцію з певним коефіцієнтом орбіталі із вищими орбітальними числами (наприклад, орбіталі  $p_x$ ,  $p_y$  та  $p_z$ ), на яких можуть перебувати електрони.

```
import sys
# constants
# bond_threshold = average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_threshold = 1.4
# covalent (ionic) radii by atomic element (Angstroms)
# "Inorganic" elements
# cov_rads = { 'H': 0.37, 'He': 0.73, 'Li': 0.73, 'Be': 0.73, 'B': 0.73, 'C': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
# 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.02, 'Si': 1.02, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
# 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ge': 0.64, 'As': 1.22,
# 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 0.64, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```



# Метод конфігураційної взаємодії

## Ідея методу

- Розв'язок рівнянь Хартрі-Фока дає набір  $M$  спін-орбіталей, а для побудови детермінанта Слейтера використовують лише  $N$ , які відповідають мінімальним орбітальним енергіям (Aufbau principle).

- Частину з  $M - N$  функцій, що залишилися (які відповідають віртуальним орбіталям) використовують для побудови додаткових детермінантів Слейтера.

Ці детермінанти отримують заміною певної кількості спін-орбіталей вихідного визначника  $\Phi_0$  на відповідне число віртуальних спін-орбіталей. Одержані детермінанти називають збудженими і позначають як  $\Phi_k$ . Хвильова функція має вигляд:

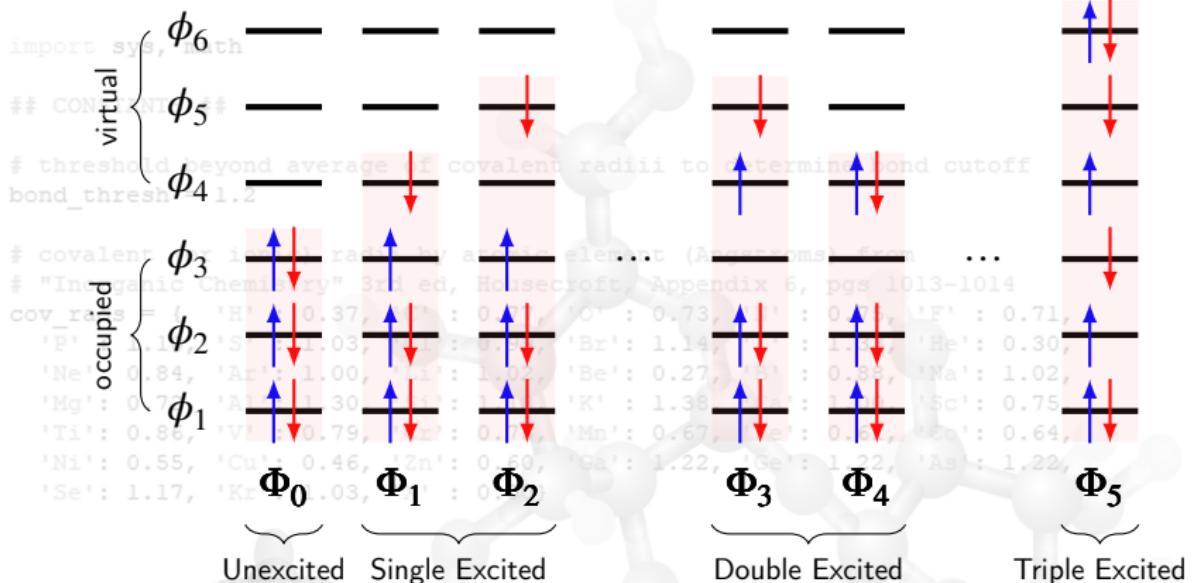
$$\Phi = C_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k,$$

$n$  — число детермінантів.

- Задача пошуку  $\Phi$  зводиться до варіаційної задачі з мінімізації електронної енергії шляхом варіювання коефіцієнтів  $C_k$ .

# Метод конфігураційної взаємодії

## Ілюстрація методу



Формування збуджених гамільтоніанів шляхом переміщення електронів з зайнятих орбіталей в детермінантах Слейтера на віртуальні (промотування).

# Метод конфігураційної взаємодії

## Енергія кореляції

Середнє значення енергії, обчислене з хвильовою функцією

```
## CONSTANTS ##
```

$$\Phi = C_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k, \quad C_0 \approx 1,$$

# threshold beyond average bond length cutoff  
bond\_thresh = 1.2

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from  
# "визначається співвідношенням", Appendix 6, pgs 1013-1014

```
cov_rads = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,  
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,  
'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.2, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,  
'Mg': 1.17, 'Al': 1.30, 'Si': 1.30, 'P': 1.30, 'S': 1.30, 'Cl': 1.30, 'Ar': 1.30,  
'Ti': 1.67, 'V': 1.79, 'Cr': 1.80, 'Mn': 1.80, 'Fe': 1.80, 'Co': 1.80, 'Ni': 1.80,  
'Cu': 1.91, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.12, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

$$E_{CI} = \left\langle \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k \left| \hat{H} \right| \Phi_0 + \sum_{l=1}^n C_l \Phi_l \right\rangle = \\ = \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \right| \Phi_0 \right\rangle + \left\langle \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k \left| \hat{H} \right| \sum_{l=1}^n C_l \Phi_l \right\rangle \approx E_{HF} + \Delta E.$$

$E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ . Добавка до Хартрі-Фоківської енергії  $\Delta E$  є енергією кореляції  $E_{\text{кор}}$ .

# Метод конфігураційної взаємодії

## Методи CIS та CISD

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
```

$$\Phi = C_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k, \quad C_0 \approx 1,$$

# threshold beyond average of valence radii to determine bond cutoff  
bond\_threshold

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, H. S. Hildebrandt, Appendix 6, p. 101
cov_rads = { 'H': 1.10, 'He': 0.30, 'Li': 1.33, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'C': 1.03, 'N': 0.75, 'O': 0.60, 'F': 0.55, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'Ti': 0.71, 'P': 1.10, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33 }
```

- Матричні елементи точного гамільтоніану  $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$  між основним і одноразово збудженими електронними конфігураціями дорівнюють нулю ([теорема Бріллюена](#)).

- Тільки двічі збуджені детермінанти дають відмінні від нуля матричні елементи **CID** (**Configuration Interaction with Doubles**).
- Одноразово збуджені детермінанти дають відмінні від нуля матричні елементи з дворазово збудженими детермінантами, тому їх включають в розкладання **CISD** (**CI with Singles and Doubles**).

# Метод конфігураційної взаємодії

## Метод Full CI

```
import sys, math
## CONSTANTS ##
```

$$\Phi = C_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k, \quad C_0 \approx 1,$$

~~# threshold beyond average of valence radii to determine bond cutoff~~

~~bond\_threshold~~

Застосовуючи варіаційний принцип, отримуємо набір рівнянь:

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, H. S. Hildebrand, Appendix 6, p. 101
cov_rads = { 'H': 1.10, 'F': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,
    'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
```

- В методі повної конфігураційної взаємодії (**Full CI**) враховуються всі можливі розселення всіх  $N$  електронів системи за всіма наявними орбіталями системи. Для синглетного стану  $S = 0$  число детермінантів:

$$n = \frac{M!(M+1)!}{\left(\frac{1}{2}N\right)!\left(\frac{1}{2}N+1\right)!\left(M-\frac{1}{2}N\right)!\left(M-\frac{1}{2}N+1\right)}.$$

- Для будь-якої реальної системи це означає врахування величезної кількості детермінантів, тому метод Full CI застосовується, як правило, тільки для простих систем.

# Діаграма Попла

Попл Д. А. Квантово-хіміческі моделі. // Усп. физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 349

