

Компьютерные методы в фармакологии



В.Б.Сулимов

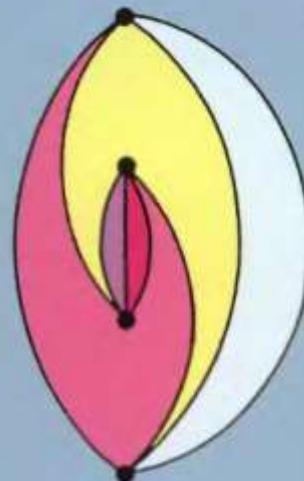
НИВЦ МГУ

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:

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

Гауссовые 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

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

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:

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

Можно, например подбирать контрактные гауссовые 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 $\zeta = 1.0$

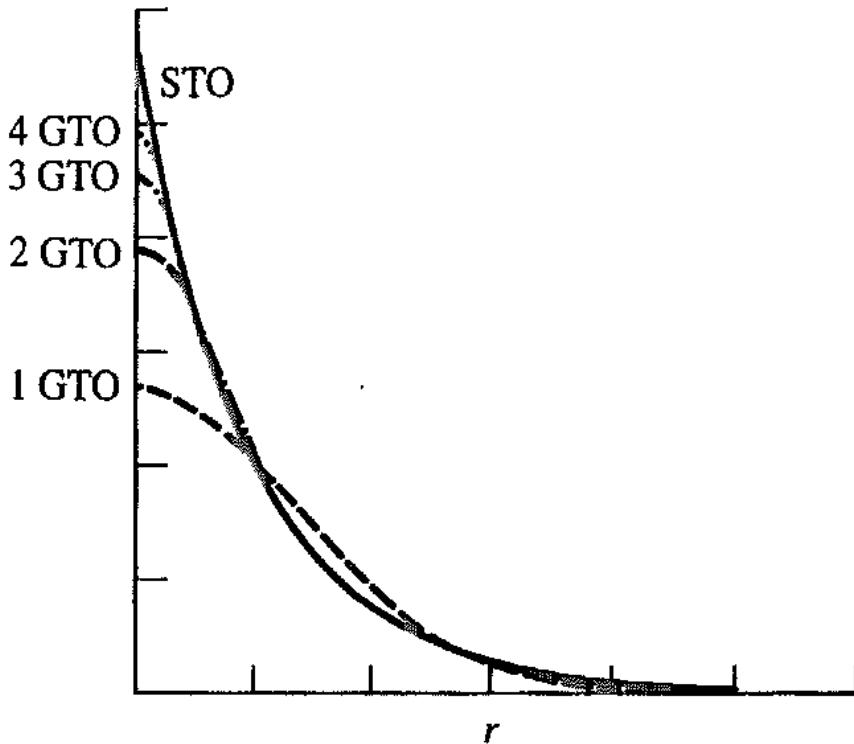
Критерий подгонки коэффициентов $d_{p\mu}, \alpha_{p\mu}$ -минимизировать -интеграл:

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

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

№	Символ	Наименование	Группа	1	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	He	1
1	H	водород	1	H	Be	B	C	N	O	F	Ne	He	1
2	Li	литий	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	He	2
3	Na	натрий	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	He	3
4	K	カリй	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe ⁺ Co ⁺ Ni ⁺	He	4
	Cu	меди	5	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb	Rh Pd	He	5
	Rb	рубидий	6	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Os ⁺ Ir ⁺ Pt ⁺	He	He	6
	Ag	серебро	7	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe	He	He	7
	Cs	цезий	8	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os ⁺ Ir ⁺ Pt ⁺	He	He	8
	Au	золото	9	Hg	Tl	Pb	Bi	At	Em	E-Os ⁺ E-Ir ⁺ E-Pt ⁺	He	He	9
	Fr	франций	10	Ra	Ac	E-Hf	E-Ta	E-W	E-Re	E-Em	He	He	10
	E-Au	элементарное золото	11	E-Hg	E-Tl	E-Pb	E-Bi	E-Po	E-At	E-Em	He	He	11
	E-Os	элементарный осмий	12	E-Ir	E-Pt								12
	Fe	железо	13	Co	Ni	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	13
	Ru	ру	14	Rh	Pd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	14
	Os	осмий	15	Ir	Pt	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	15
	E-Os	элементарный осмий	16									Lw	16

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Minimal
Basis set

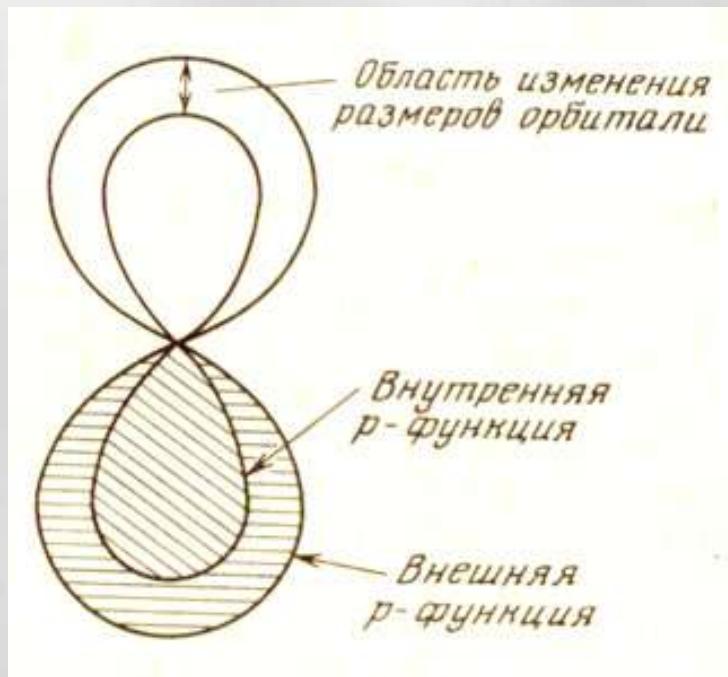
Н и He – 1 функция
Li – Ne – 5 функций

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

Sc – Kr – 18 функций

РАСШИРЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

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



Пример 2s орбитали

$$\Phi_{2s}(r) = \Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1) + d\Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)$$

Slater Orbital 1 Slater Orbital 2
Constant

ζ_1 и ζ_2 разного размера
каждая STO орбиталь
разного размера



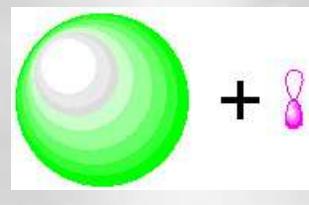
d – процентный вклад второй орбитали в суммарную орбиталь

РАСШИРЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

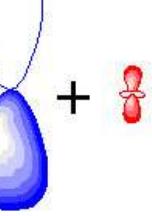
Аналогичным образом строятся базисные наборы – **TZ** (triple-zeta) и **QZ** (quadruple-zeta)

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

Модификация s-орбитали
поляризационной p -
функцией

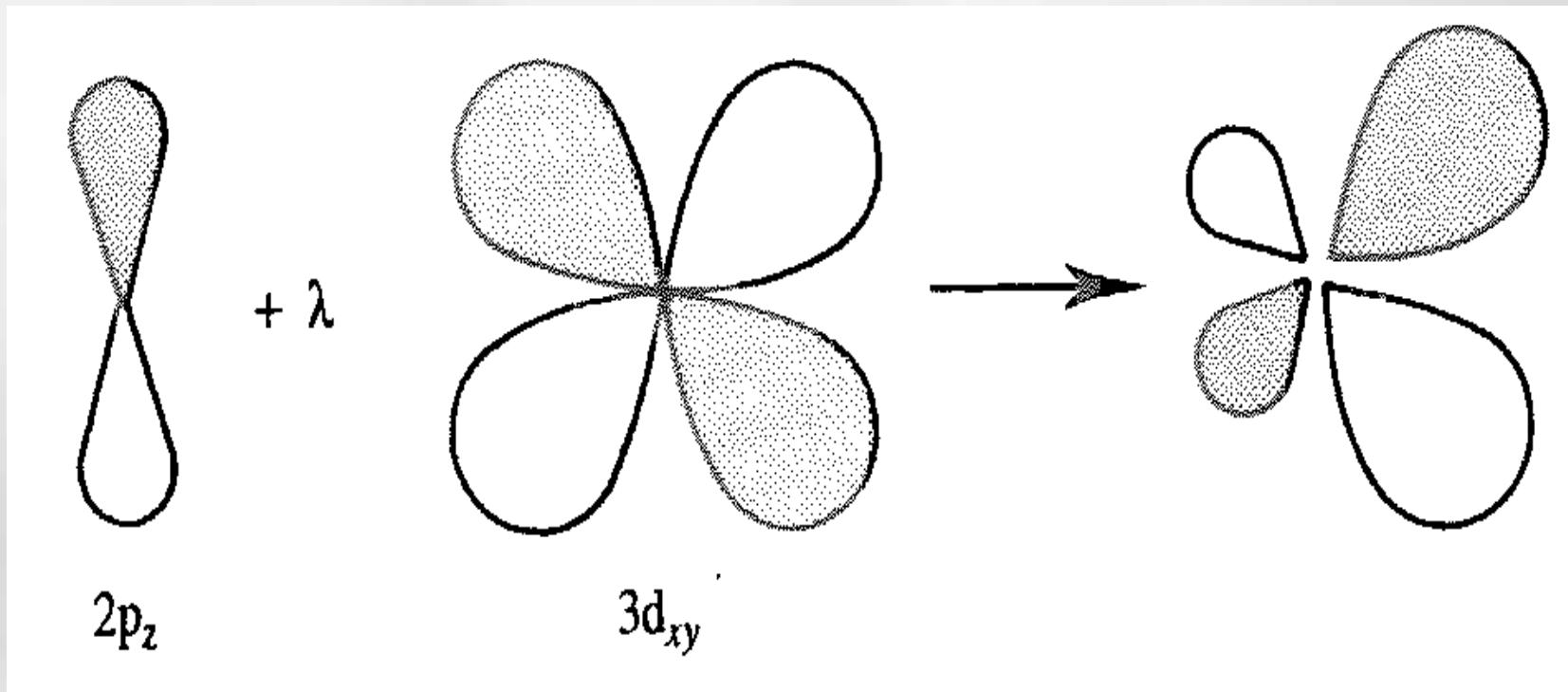


Модификация p-орбитали
поляризационной d -
функцией



- * 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**

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:

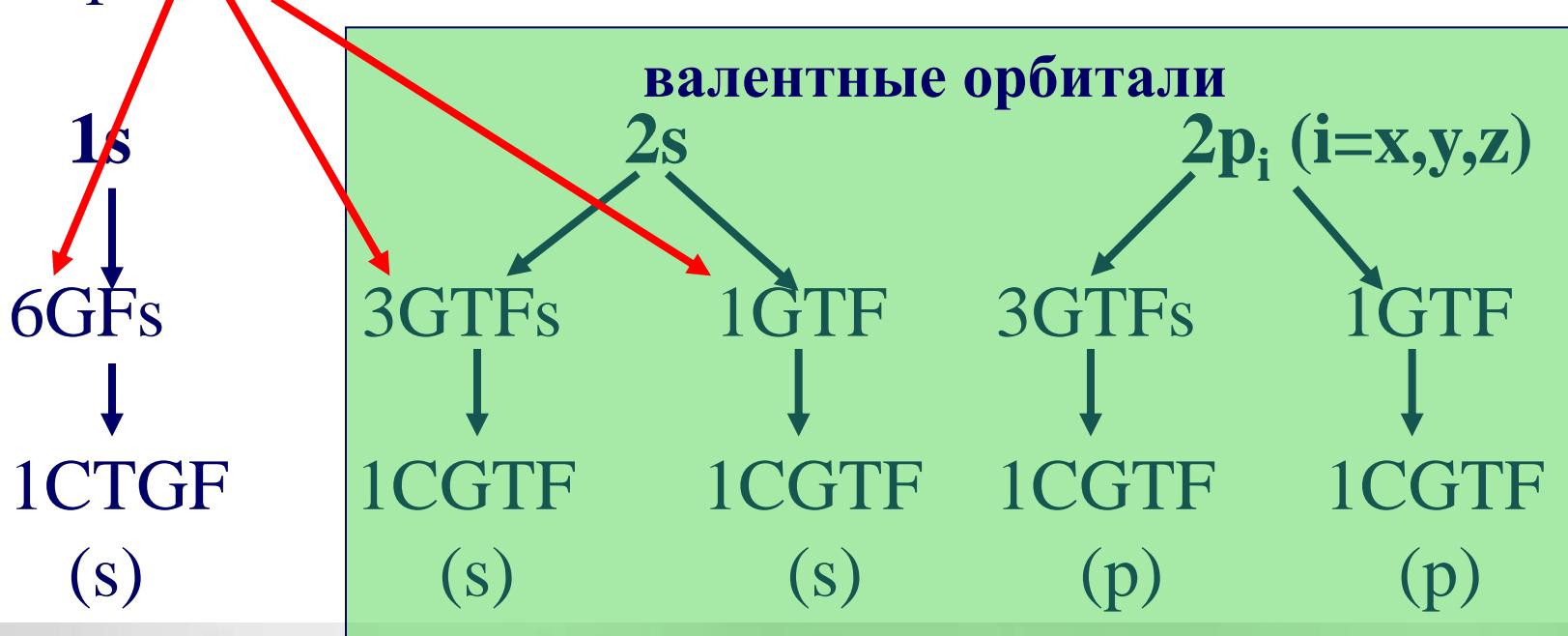
X-YZWG и **X-YZWVG**

POPLE'S БАЗИСЫ

Введение поляризационных функций $\rightarrow \mathbf{X-YZG^*}$ или
 $\mathbf{X-YZG^{**}}$

Введение диффузных функций $\rightarrow \mathbf{X-YZ+G}$ или
 $\mathbf{X-YZ++G}$

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 БАЗЫСЫ

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-pVSZ	[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-pVSZ	[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 Слэттера

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

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

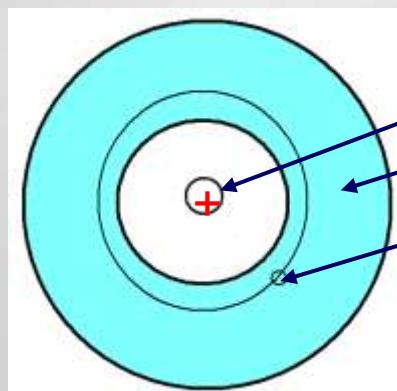
Найти такие спин-орбитали можно, решив уравнение **Хартри-Фока**:

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

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

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

где оператор $\mathcal{V}^{HF}(i)$ 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 $\mathcal{V}^{HF}(i)$ зависит от орбиталей, на которых находятся все остальные электроны, а если для каждого электрона его орбита 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.

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

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

Взаимодействующие электроны

Метод Хартри-Фока

В конечном счете самосогласованное
решение уравнения Хартри-Фока дает

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

и набор собственных значений ε_k - набор орбитальных энергий

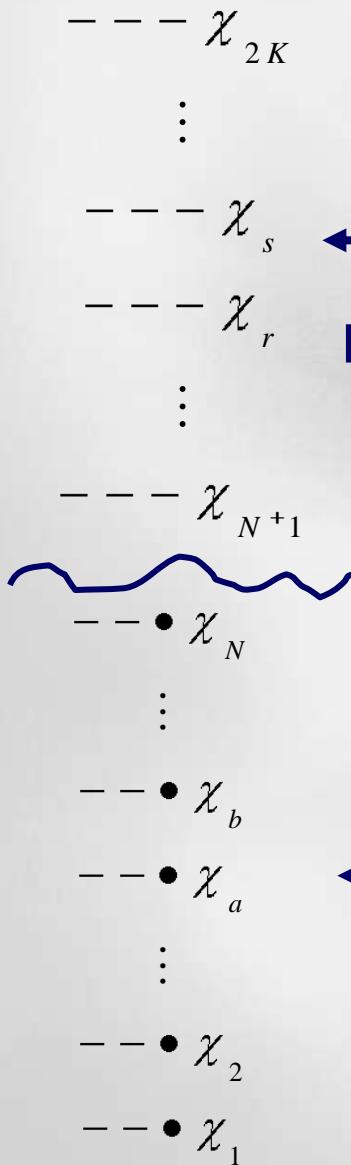
N – число электронов в системе. N спин-орбиталей с наименьшими
значениями орбитальных энергий называются «ЗАНЯТЫМИ».

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



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

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

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

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

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

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

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \\ = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa \mid bb] - [ab \mid ba] \\ \langle a | h | a \rangle = \int d\vec{x}_1 \chi_a^*(\vec{x}_1) h(\vec{r}_1) \chi_a(\vec{x}_1)$$

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 Слэттера, 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

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

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

— — — — —

$$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow -\psi_n \\ \uparrow \downarrow -\psi_m \\ \vdots \\ \uparrow \downarrow -\psi_3 \\ \uparrow \downarrow -\psi_2 \\ \uparrow \downarrow -\psi_1 \end{array}$$

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

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

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

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

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

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:

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

Clemens C. J. Roothaan

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

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

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА: уравнение Рутана (Roothaan)

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

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

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

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

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

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

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:

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

- матрица
плотности

Используя матрицу плотности переписываем матрицу Фока в виде:

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

где

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

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.

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

Если базисные функции вещественные, то

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

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 нахождение собственных векторов и собственных значений матрицы Фока:

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

Электронная энергия молекулы на каждом шаге итераций равна:

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

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

$$E_{tot} = E_0 + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

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

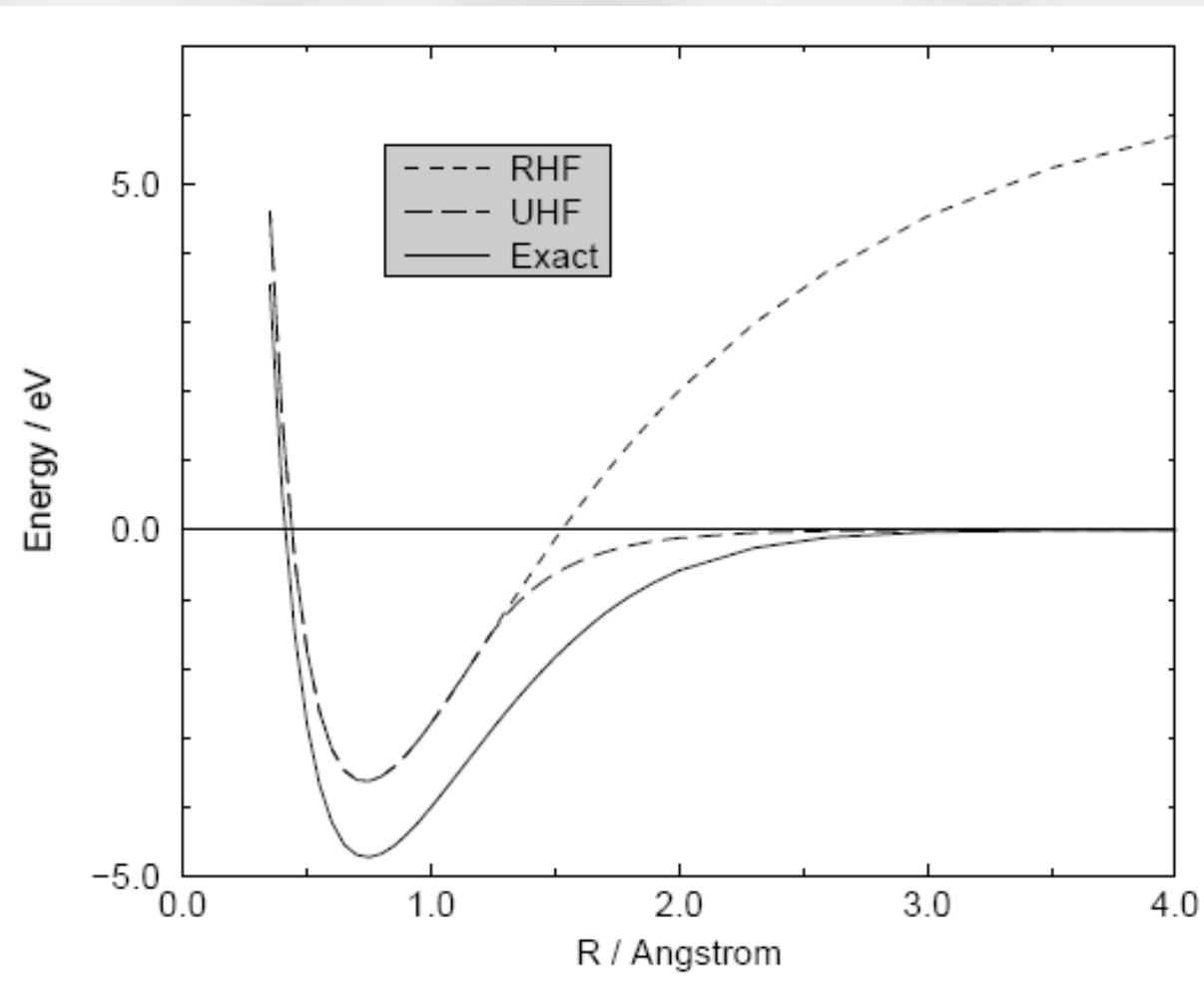
Неограниченный метод Хартри-Фока (**UHF**): пространственные орбитали для электронов со спинами \uparrow и \downarrow **различны**.

α, β
— — — ψ_n
— $\uparrow\downarrow$ — ψ_m
— $\uparrow\downarrow$ — ψ_k
⋮
— $\uparrow\downarrow$ — ψ_3
— $\uparrow\downarrow$ — ψ_2
— $\uparrow\downarrow$ — ψ_1

α
— — — ψ_n
— \uparrow — ψ_m
— \uparrow — ψ_k
⋮
— \uparrow — ψ_2
— \uparrow — ψ_2
— \uparrow — ψ_1
 β
— — — ϕ_n
— — — ϕ_m
— \downarrow — ϕ_k
⋮
— \downarrow — ϕ_2
— \downarrow — ϕ_2
— \downarrow — ϕ_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)

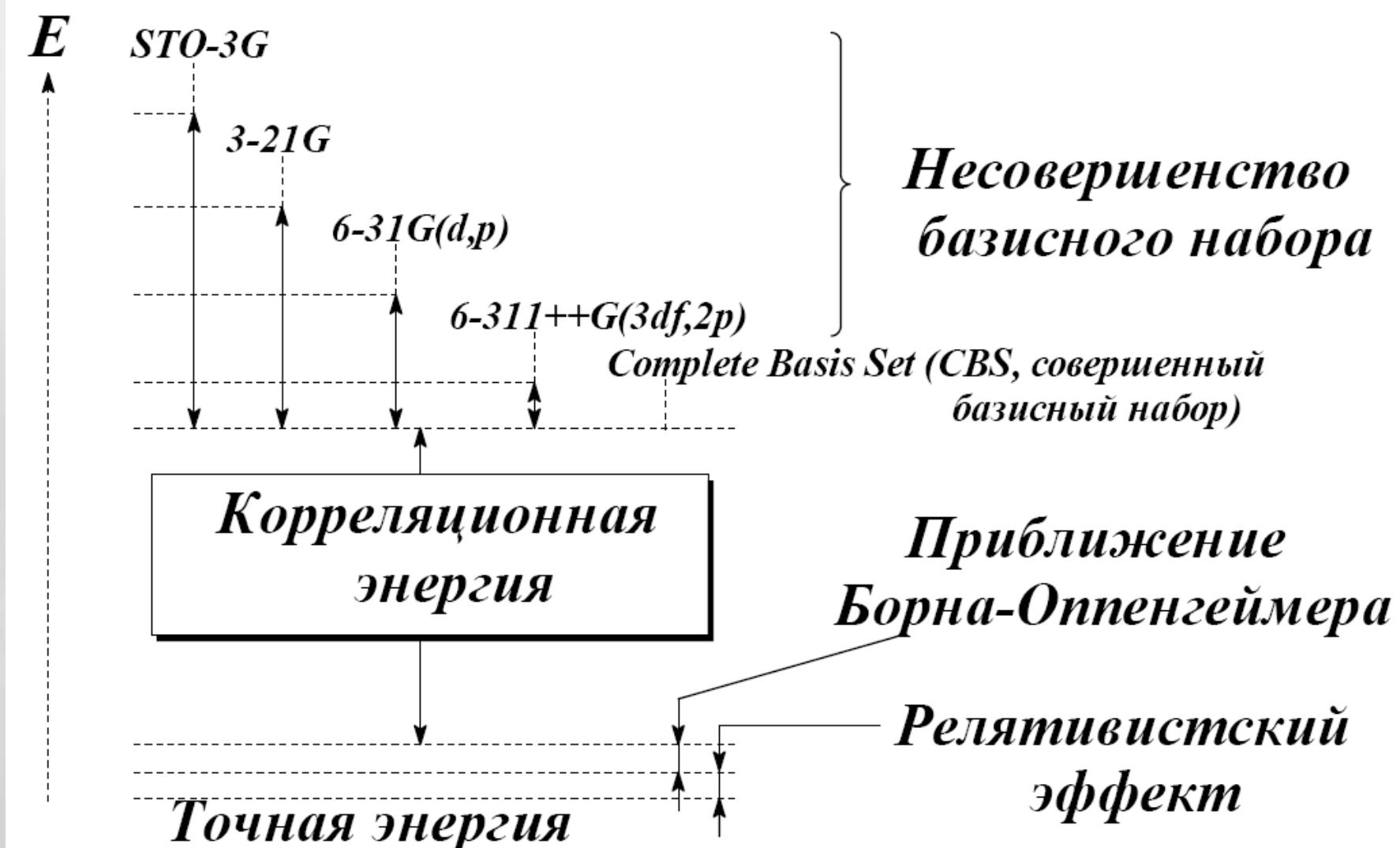
применять надо метод UHF.

RHF дает неверный результат

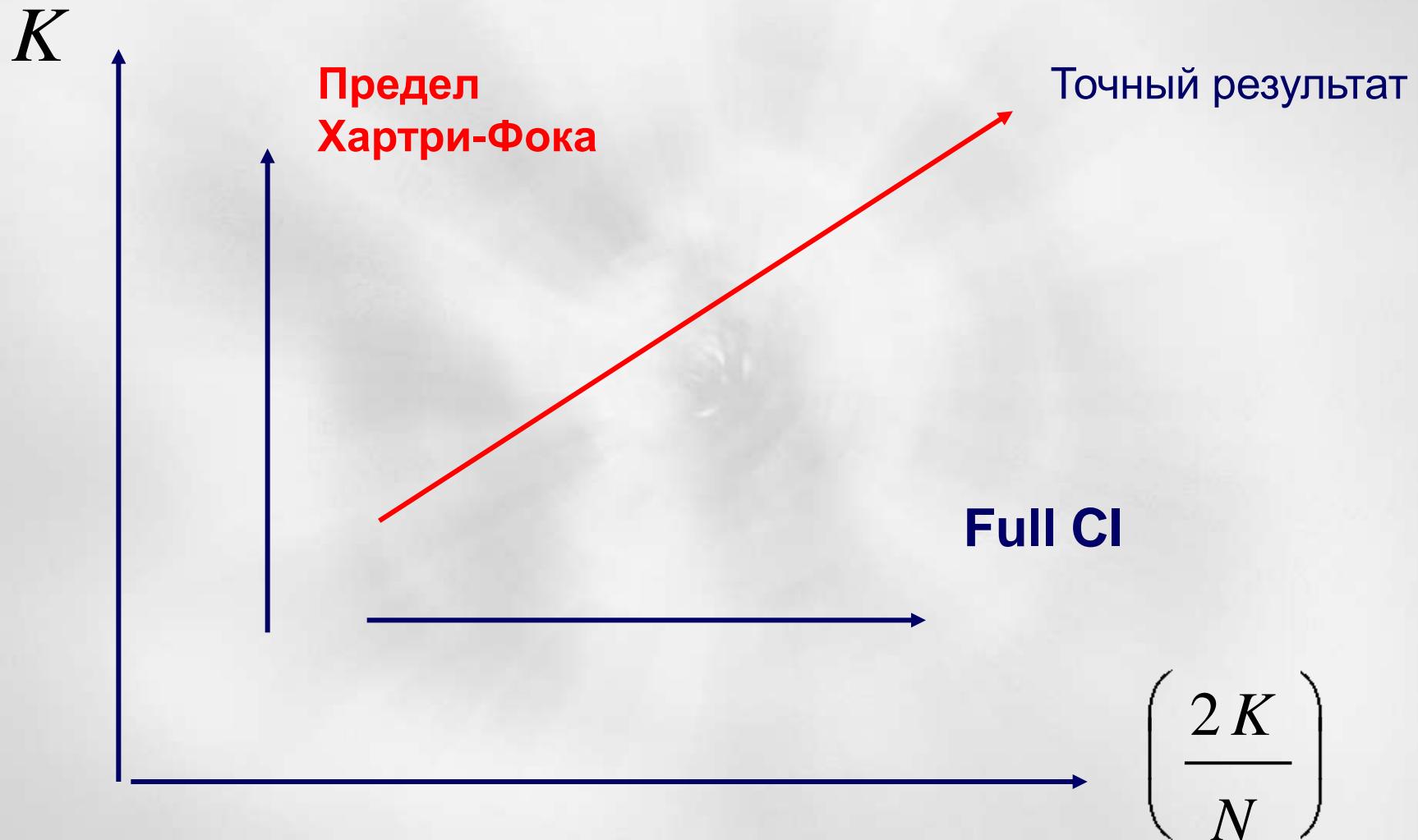
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ПАКЕТЫ

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**



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