

Пост Хартрі-Фоківські методи

Лекції з квантової хімії

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond average covalent radius to consider bond cutoff
bond_thresh = 1.2

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.66, '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' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 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}
```

Пономаренко С. М.

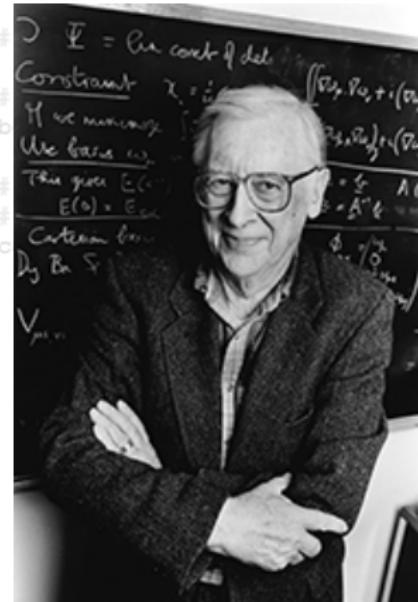
Істотний прихований дефект методу Хартрі-Фока полягає у нехтуванні електронною кореляцією в русі електронів з антипаралельними спінами.

Попл Д. Е.

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.

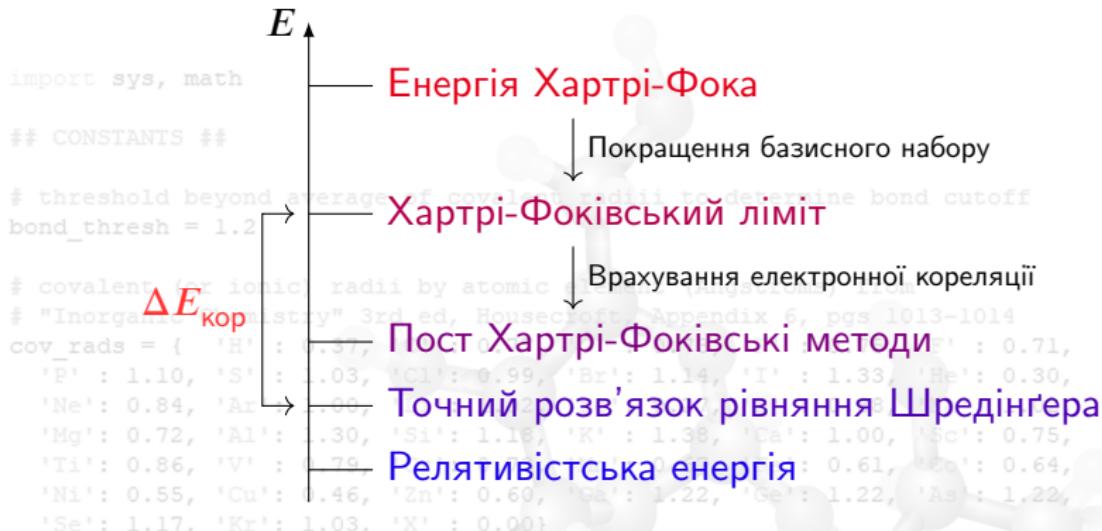
Чому не точний метод Хартрі-Фока?

Основні причини неточності:

- Метод використовує **наближення незалежних частинок**, а електронну взаємодію враховує як суму взаємодій кожного електрона із середньою електронною густиною інших електронів.
- Насправді, між усіма електронами існує миттєве кулонівське відштовхування, тобто, їхній рух корельований.
- неповнота базисного набору функцій;
- нехтування релятивістськими ефектами;
- відхилення від наближення Борна–Оппенгеймера.

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

Енергія електронної кореляції



Результати розрахунків, виконаних за методом Хартрі-Фока, відрізняються від результатів, отриманих з точного розв'язку рівняння Шредінгера:

$$\Delta E_{\text{кор}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}}$$

Кореляція в атомі He

Хіллераас вибрав функцію основного стану парагелію вигляді:

$$\Phi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)(1 + ar_{12}),$$

卷之三

також можна підбрати варіанти, які відповідають певним критеріям.

де параметр a який можна підбрати варіаційними методами і який враховує кореляцію (при $a = 0$ кореляції нема).

Розрахунок Хілераас дав: $\zeta = 1.849$, $\epsilon = 0.364$. Повна енергія при використанні функції дорівнює -2.891 а.о.е., тобто відрізняється від експериментальної лише на 0.3% .

Пост Хартрі-Фоківські методи

```
import sys, math
```

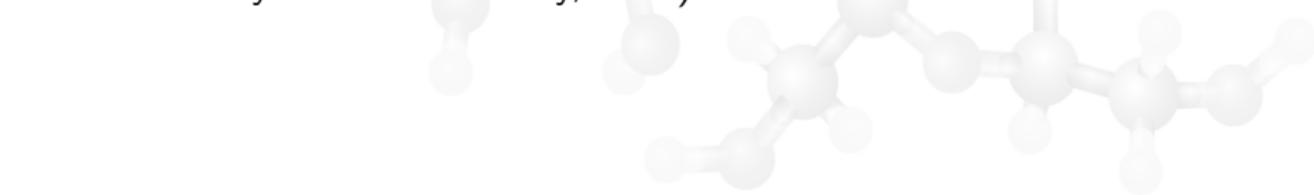
```
## CONSTANTS ##
```

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).



Збуджені стани

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
border = 1.5

# cov_rads = { 'H': 0.37, 'He': 0.77, 'Ne': 0.73, 'Ar': 0.75, 'Kr': 0.71,
#               'F': 1.10, 'Cl': 1.04, 'Br': 0.98, 'I': 0.92, 'X': 0.30,
#               'N': 0.84, 'O': 1.00, 'S': 1.02, 'Se': 1.014,
#               'Mg': 0.72, 'Al': 1.38, 'Si': 1.17, 'P': 0.75,
#               'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.75, 'Mn': 0.61, 'Fe': 0.64,
#               'Ni': 0.55, 'Cu': 0.48, 'Zn': 0.62, 'Ga': 0.61, 'Ge': 0.64,
#               'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00}
```

$$\hat{H}_e(\vec{R})\Phi_{\textcolor{red}{n}}(\vec{\xi} | \vec{R}) = E_{e_{\textcolor{red}{n}}}(\vec{R})\Phi_{\textcolor{red}{n}}(\vec{\xi} | \vec{R})$$

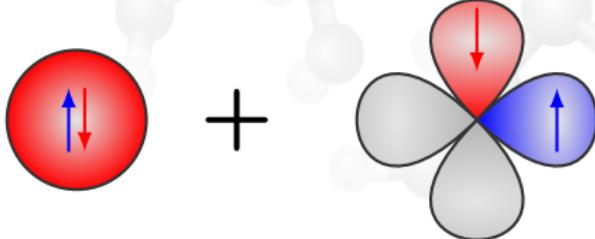
Метод конфігураційної взаємодії

Ідея методу

- Розв'язок рівнянь Хартрі-Фока для основного стану атома гелію дає двічі зайняту сферично-симетричну орбіталь (*s*-орбіталь), на якій розміщуються два α та β електрони. **Кореляція не врахована.**

- Врахування кореляції в рух електронів руху представляє, мовою електронних збуджень, наступну ідею: електрони в збуджених станах займають орбіталі, які дозволяють їм знаходитись далі один від одного.

Тому, для уточнення хвильової функції молекули треба до основного стану додати (з певним коефіцієнтом) функцію, яка міститиме збуджені орбіталі.



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 Φ_0 на відповідне число віртуальних спін-орбіталей. Одержані детермінанти називають збудженими і позначають як Φ_k . Хвильова функція має вигляд:

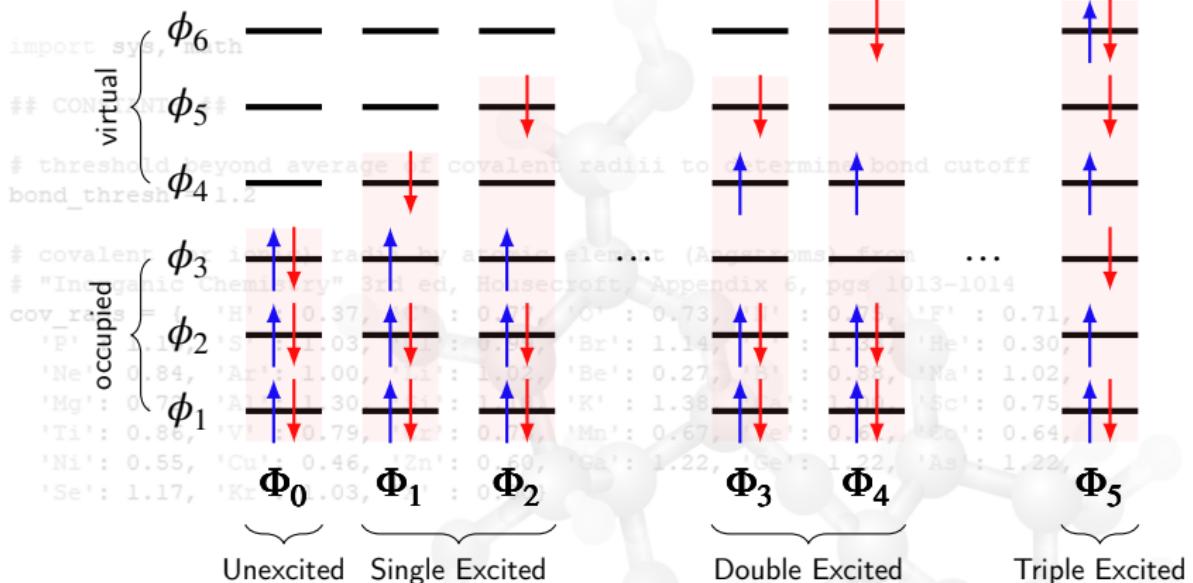
$$\Phi = C_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k,$$

n — число детермінантів.

- Задача пошуку Φ 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

$$\text{cov_rads} = \{ \text{'H'} : 0.37, \text{'C'} : 0.77, \text{'O'} : 0.73, \text{'N'} : 0.75, \text{'F'} : 0.71, \\ \text{'P'} : 1.10, \text{'S'} : 1.03, \text{'Cl'} : 0.99, \text{'Br'} : 1.14, \text{'I'} : 1.33, \text{'He'} : 0.30, \\ \text{'Ne'} : 0.84, \text{'Ar'} : 1.00, \text{'Li'} : 1.12, \text{'Be'} : 0.99, \text{'B'} : 1.88, \text{'Na'} : 1.02, \\ \text{'Mg'} : 1.17, \text{'Al'} : 1.30, \text{'Si'} : 1.30, \text{'P'} : 1.10, \text{'S'} : 1.00, \text{'Sc'} : 0.75, \\ \text{'Ti'} : 1.22, \text{'V'} : 1.30, \text{'Cr'} : 1.30, \text{'Mn'} : 1.30, \text{'Fe'} : 1.30, \text{'Co'} : 0.61, \text{'Ni'} : 0.75, \\ \text{'Cu'} : 0.64, \text{'Zn'} : 0.60, \text{'Ga'} : 1.02, \text{'Ge'} : 1.22, \text{'As'} : 1.22, \\ \text{'Se'} : 1.17, \text{'Kr'} : 1.03, \text{'Xe'} : 0.90 \}$$

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

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

Метод конфігураційної взаємодії

Методи CIS та CISD

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

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

Застосовуючи варіаційний принцип, отримуємо набір рівнянь:

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pp. 101-104
cov_rads = { 'H': 0.71, 'Li': 1.03, 'Na': 1.04, 'K': 1.38, 'Cs': 1.71,
    'F': 1.10, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
    'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Mg': 0.72,
    'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.07, 'S': 1.05, 'O': 0.75, 'N': 0.70,
    'Ti': 0.80, 'V': 0.75, 'Cr': 0.70, 'Mn': 0.72, 'Fe': 0.75, 'Co': 0.74,
    'Ni': 0.70, 'Cu': 0.75, 'Zn': 0.72, 'Ga': 0.75, 'Ge': 0.72, 'As': 0.75,
    'Se': 0.73, 'Te': 0.93, 'Xe': 0.00}
```

$$\sum_{k=0}^n C_k (H_{ik} - E \delta_{ik}) = 0, \quad H_{ik} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_k \rangle.$$

- Матричні елементи між основним і одноразово збудженими електронними конфігураціями дорівнюють нулю $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = 0$ (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_cutoff~~

Застосовуючи варіаційний принцип, отримуємо набір рівнянь:

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Housecroft, Appendix 6, pp. 103-104
cov_rads = { 'H': 0.71, 'F': 0.70, 'Cl': 0.75, 'Br': 0.78, 'I': 0.83, 'He': 0.30,
    'P': 1.10, 'S': 1.03, 'O': 0.75, 'N': 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': 1.10, 'Sc': 0.75,
    'Ti': 0.66, 'V': 0.75, 'Cr': 0.75, 'Mn': 0.75, 'Fe': 0.75, 'Co': 0.75, 'Ni': 0.75, 'Cu': 0.75,
    'Zn': 0.75, 'Ga': 0.75, 'Ge': 0.75, 'As': 0.75, 'Se': 0.75, 'Te': 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.

Розмірна екстенсивність енергії

```
import sys, math
```

```
##
```

Розмірна екстенсивність енергії термін, який означає, що при розпаді системи на невзаємодіючі фрагменти повна енергія повинна дорівнювати сумі енергій складових частин системи:

```
##
```

```
##
```

```
## "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Houseman, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'O' : 0.72, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.95, 'Ar' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Kr' : 1.00, 'Li' : 1.00, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

$$E = E_A + E_B.$$

В обмеженому методі конфігураційної взаємодії (CISD, CISDT та ін.) елементарна вимога розмірної екстенсивності не виконується. На практиці це означає зокрема, що неправильно оцінюється дисоціаційна межа.

Багатоконфігураційні методи

MC SFC

Ряд за конфігураціями в методі CI сходиться дуже повільно. Одна з основних причин цього полягає в тому, що віртуальні молекулярні орбіталі не оптимальні.

```
# threshold = 1.25, default = 1.25, optional, to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

Один зі шляхів подолання цих труднощів — комбінування методу CI з методом HF. Полягає цей метод в одночасній оптимізації як коефіцієнтів C_i у розкладанні за конфігураціями хвильової функції, так і спін-орбіталей, з яких будуються детермінанти конфігурацій.

```
bet: 0.79, alpha: 0.01, beta: 0.61, alpha2: 0.01,
```

```
cov: 0.46, bet2: 0.60, alpha3: 0.22, beta2: 1.22, alpha4: 1.22,
```

```
beta3: 1.17, alpha5: 1.03, beta4: 0.00
```

У цьому методі розв'язуються дві пов'язані системи рівнянь: на відшукання коефіцієнтів розкладання за конфігураціями і на відшукання коефіцієнтів розкладання одноелектронних MO за базисними функціями. Час розрахунків і необхідні ресурси, звісно, при цьому великі.

Багатоконфігураційні методи MC SFC

```
import sys, math
```

```
## Constante ##
```

Алгоритм класичного метода MC SCF:

1. береться скінченне CI-розширення (детермінанти Слейтера та орбіталі для їх побудови фіксовані);
2. обчислюються коефіцієнти при визначниках C_k (орбіталі не змінюються);
3. варіюються коефіцієнти LCAO c_k на орбіталях при фіксованих коефіцієнтах C_k , щоб отримати найкращі молекулярних орбіталі;
4. повертаються до пункту 1 до досягнення самоузгодженості.

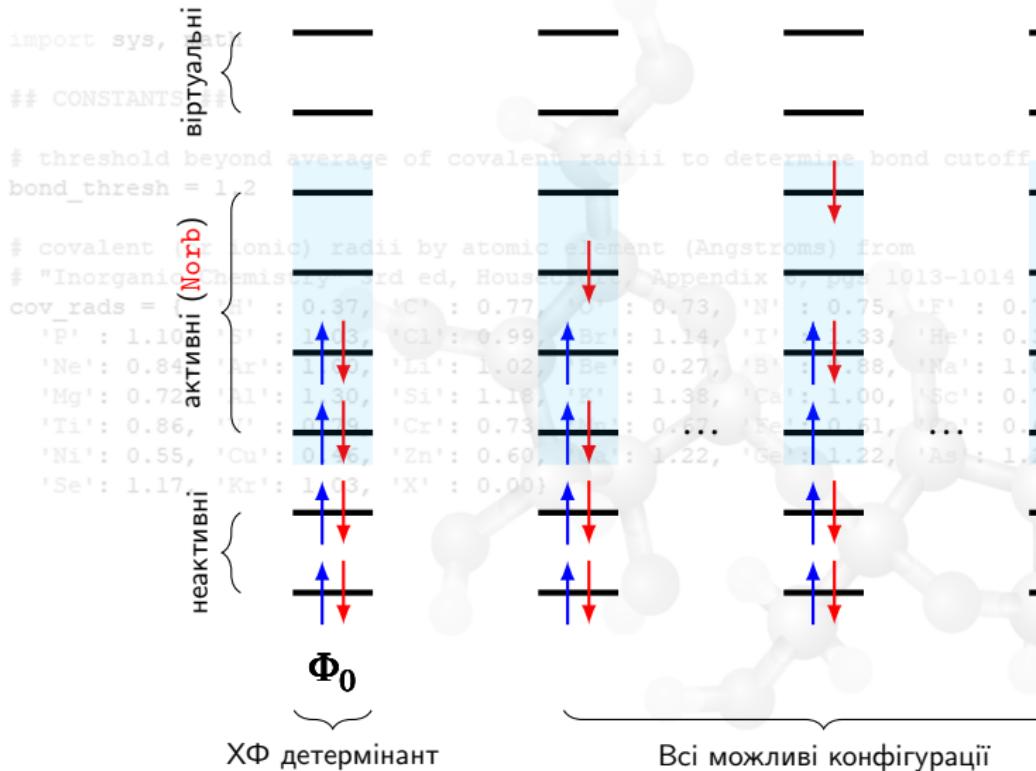
Багатоконфігураційні методи MC SFC

Одним із варіантів методу MC SCF, який останнім часом став досить широко використовуватися, є метод повного MC SCF активних орбіталей (CAS SCF, complete active space). Уперше цей метод запропоновано в 1979 р. М. Роббом зі співавторами. У методі CAS SCF весь простір спін-орбіталей розбивається на три групи:

1. Орбіталі, які у всіх конфігураціях зайняті двома електронами — неактивні орбіталі.
 2. Орбіталі активного простору — це кілька верхніх заповнених в основній конфігурації орбіталь і кілька нижніх віртуальних орбіталь методу НФ.
 3. Третя група орбіталь — це віртуальні орбіталі, які не використовуються при побудові конфігурацій.

Багатоконфігураційні методи

Ілюстрація методу



Багатоконфігураційні методи MC SFC

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

Під час проведення CAS SCF розрахунків необхідно задати чи-
сло активних орбіталей **Norb** і число електронів **Nel**, які всіма
можливими способами будуть по цих орбіталях «розсаджені»
при побудові конфігурацій. простору.

```
'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}
```

Багатоконфігураційні методи

MC SFC

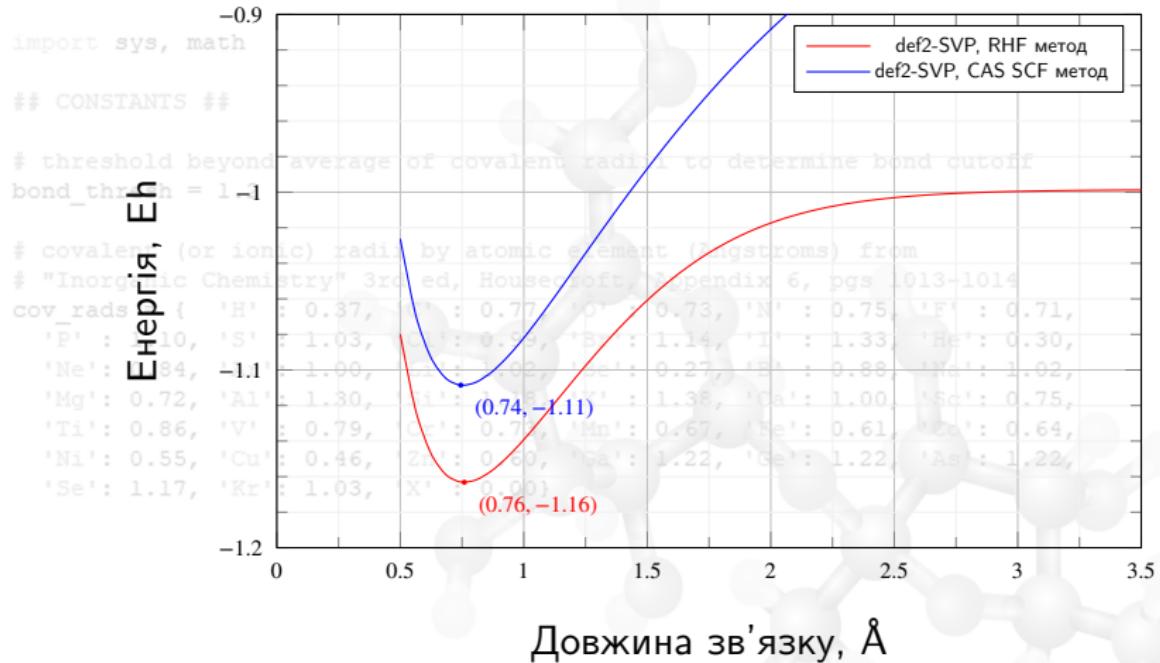
```
import sys, math
```

Сканування геометрії молекули H₂ методом CASSCF

```
# th! RHF SVPeyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond%casscf = 1.2
# Nel 2      # The number of electrons
# cov_rads    # covalent or ionic radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry", 5th ed., pgs 1013-1014
Norb 2      # The number of orbitals
Nroots 1    # The number of excited state(s). 1 - for ground state
cov_rads
  end 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
  %paras
  R= 0.5,3.5,25
  * int 0 1
    H   0   0   0       0.00000
    H   1   0   0       {R}
  *
```

Багатоконфігураційні методи

MC SFC



Енергія дисоціації молекули H_2 : $E = 1.16 - 1 = 0.16 \text{ Eh}$.

Метод зв'язаних кластерів (Coupled Clusters, CC)

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Метод зв'язаних кластерів (Coupled Clusters, CC) можна розглядати як різновид методу конфігураційної взаємодії.

```
# Coupled Cluster theory by Antonin Ruzic (Antonin.Ruzic.com)
```

```
# Ruzic, Antonin. Coupled Cluster Theory. 2010. URL: http://antonin.ruzic.com
```

```
cov
```

У методі СС багатоелектронну систему молекули розбивають на менші підсистеми, тобто на групи (кластери) електронів. Кожен електрон взаємодіє з кластером інших електронів, причому сам він входить у кілька таких кластерів. Кластер може складатися з одного електрона (одноелектронний кластер), з електронних пар (двохелектронний кластер) тощо.

Метод зв'язаних кластерів (Coupled Clusters, CC)

Хвильову функцію молекули можна подати у вигляді кластерного оператора, що діє на хвильову функцію основного стану $|\Phi_0\rangle$:

```
## CONSTANTS ##
```

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle,$$

```
# threshold beyond which no covalent bond is determined bond cutoff
```

```
bond thresh 2.5
```

де $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n$ — оператор кластеризації, $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$,

```
# cov rads
```

\hat{T}_n — кластерні оператори першого, другого, ..., n -ого порядків.

```
cov rads = 1.10 : 0.37, 1.01 : 0.77, 0.99 : 0.73, 0.91 : 0.75, 0.84 : 0.71,
```

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'D' : 0.99, 'F' : 0.91, 'G' : 0.84, 'H' : 0.77, 'I' : 0.75,
```

```
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 0.77, 'Kr' : 0.71, 'Xe' : 0.64, 'Rb' : 0.56, 'Cs' : 0.46,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Ca' : 0.60, 'Sr' : 0.50, 'Ba' : 0.40, 'Ra' : 0.30,
```

```
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.71, 'Mn' : 0.61, 'Fe' : 0.51, 'Co' : 0.41,
```

```
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.36, 'Ga' : 0.23, 'Ge' : 0.11,
```

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i \dots$$

Тут i, j, k, \dots позначають орбіталі, зайняті електронами, а a, b, c, \dots — вакантні орбіталі. $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$ — кластерні амплітуди які визначаються при ітераційних розрахунках.

Важливою перевагою методу зв'язаних кластерів, зокрема методу CCSD, є те, що він задовольняє вимозі розмірної екстенсивності.

Діаграма Попла

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

