

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# 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 1013-1014
```

```
cov_radii = { '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' : 0.61, '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}
```

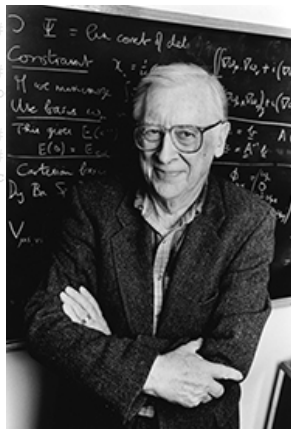
Пост Хартрі-Фоківські методи

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Сер Джон Ентоні Попл

Лауреат Нобелівської премії по хімії (1998)



Попл Дж. Е. (1925 – 2004)

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

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

При використанні одностерміантних 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
```

```
## C Hartree-Fock
```

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

1. Відносно добре описує стан молекулярних систем поблизу їх 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.

Насправді, між усіма електронами існує миттєве кулонівське відштовхування, тобто, їхній рух корельований.

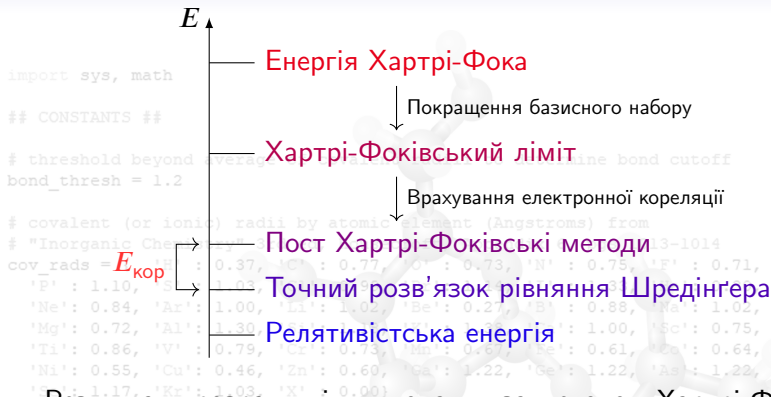
2. неповнота базисного набору функцій;
3. нехтування релятивістськими ефектами;

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



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

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

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

Пост Хартрі-Фоківські методи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

```
# covalent radii (in Å)  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, 1992, 101-103  
cov_radii = {'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'B': 0.80,  
             'Ne': 0.73, 'Na': 1.80, 'Si': 1.11, 'Al': 1.23, 'Sc': 1.00, 'Fe': 0.75,  
             'Mg': 0.72, 'Ca': 0.95, 'Zn': 0.73, 'Cu': 0.81, 'Co': 0.64,  
             'Ti': 0.86, 'Ni': 0.75, 'Zr': 0.86, 'Sn': 1.22, 'As': 1.22,  
             'Se': 1.17, 'V': 0.85, 'Nb': 0.86, 'Ta': 1.22, 'Sb': 1.22,
```

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).

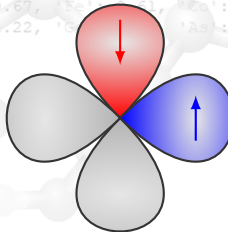
Метод конфігураційної взаємодії

Ідея методу

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



+



Метод конфігураційної взаємодії

Ідея методу

1. 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).

2. Частину з $M - N$ функцій, що залишилися (які **відповідають віртуальним орбітям**) 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:

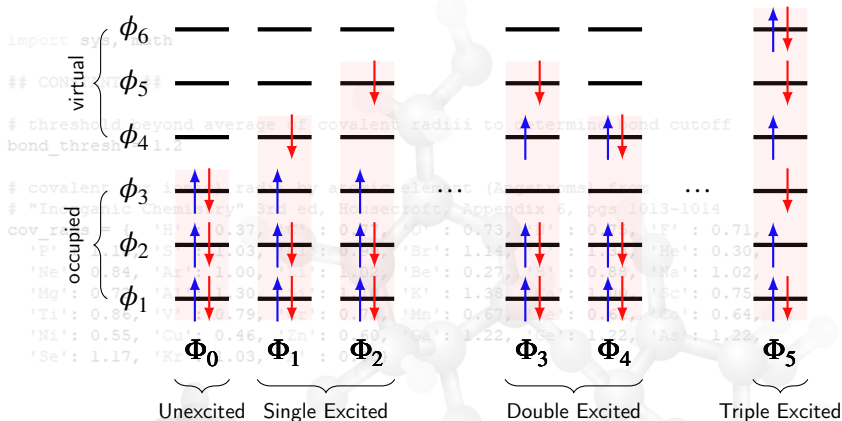
$$\Phi = C_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k,$$

n — число детермінантів.

3. 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 ##
```

```
# threshold beyond average bond length is considered cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "визначається співвідношенням Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { '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' : 0.29, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.11, 'P' : 1.10, 'S' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.67, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.65, 'Mn' : 0.61, 'Fe' : 0.64,
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.44, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.12, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

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

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

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

Метод конфігураційної взаємодії

Методи CIS та CISD

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 6th ed. by Greenwood & Earnshaw, Appendix 6, p. 71,
cov_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 1.42, 'Be': 0.35, 'B': 0.87, 'C': 0.77, 'N': 0.71,
              'O': 0.66, 'F': 0.64, 'Ne': 0.38, 'Na': 1.90, 'Mg': 1.73, 'Al': 1.43, 'Si': 1.11, 'P': 1.10, 'S': 1.03,
              'Cl': 0.99, 'Ar': 0.98, 'K': 2.27, 'Ca': 1.97, 'Sc': 1.86, 'Ti': 1.48, 'V': 1.22, 'Cr': 1.28, 'Mn': 1.23,
              'Fe': 1.17, 'Co': 1.15, 'Ni': 1.15, 'Cu': 1.17, 'Zn': 1.22, 'Ga': 1.21, 'Ge': 1.22, 'As': 1.21, 'Se': 1.16,
              'Br': 1.14, 'Kr': 1.10, 'Rb': 2.48, 'Sr': 2.11, 'Y': 1.80, 'Zr': 1.75, 'Nb': 1.64, 'Mo': 1.55, 'Tc': 1.56,
              'Ru': 1.46, 'Rh': 1.34, 'Pd': 1.31, 'Ag': 1.44, 'Cd': 1.48, 'In': 1.49, 'Sn': 1.41, 'Sb': 1.39, 'Te': 1.38,
              'I': 1.33, 'Xe': 1.30, 'Ba': 2.53, 'La': 2.19, 'Ce': 2.17, 'Pr': 2.15, 'Nd': 2.14, 'Pm': 2.13, 'Sm': 2.12,
              'Eu': 2.11, 'Gd': 2.10, 'Tb': 2.09, 'Dy': 2.08, 'Ho': 2.07, 'Er': 2.06, 'Tm': 2.05, 'Yb': 2.04, 'Lu': 2.03,
              'Hf': 1.58, 'Ta': 1.56, 'W': 1.55, 'Re': 1.54, 'Os': 1.53, 'Ir': 1.52, 'Pt': 1.51, 'Au': 1.50, 'Hg': 1.49,
              'Tl': 1.48, 'Pb': 1.47, 'Bi': 1.46, 'Po': 1.45, 'At': 1.44, 'Rn': 1.43, 'Fr': 2.26, 'Ra': 2.25, 'Ac': 2.24,
              'Th': 2.23, 'Pa': 2.22, 'U': 2.21, 'Np': 2.20, 'Pu': 2.19, 'Am': 2.18, 'Cm': 2.17, 'Bk': 2.16, 'Cf': 2.15,
              'Es': 2.14, 'Fm': 2.13, 'Md': 2.12, 'No': 2.11, 'Lr': 2.10 }
```

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

Застосовуючи варіаційний принцип, отримуємо набір рівнянь:

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

- Матричні елементи 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 ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii, no dependence on bond order
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 4th ed. by Greenwood & Earnshaw, Appendix 6, p. 71,
cov_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 1.42, 'Be': 0.66, 'B': 0.87, 'C': 0.77,
'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': 0.60, 'V': 0.65, 'Cr': 0.60, 'Mn': 0.65, 'Fe': 0.60, 'Co': 0.65,
'Ni': 0.60, 'Cu': 0.65, 'Zn': 0.60, 'Ga': 0.65, 'Ge': 0.60, 'As': 0.65,
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'Xe': 1.00 }
```

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

Застосовуючи варіаційний принцип, отримуємо набір рівнянь:

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

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

