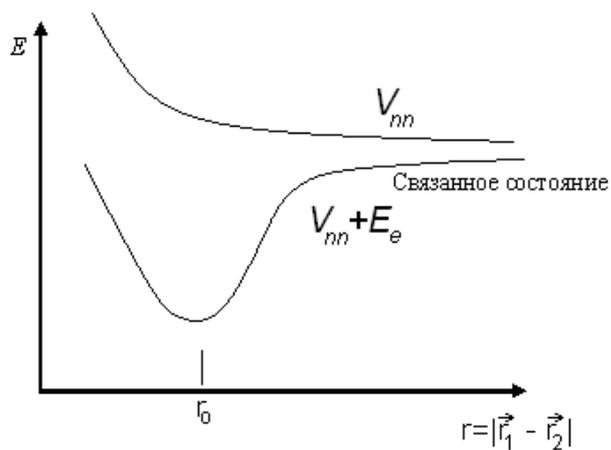


Е.П. Колесова, В.Г. Маслов, А.О. Орлова

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ**



Санкт-Петербург  
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Е.П. Колесова, В.Г. Маслов, А.О. Орлова**  
**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО  
по направлению подготовки 12.04.03 Фотоника и оптоинформатика  
в качестве Учебно-методического пособия для реализации основных  
профессиональных образовательных программ высшего образования  
магистратуры

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Санкт-Петербург**  
**2021**

Колесова Е.П., Маслов В.Г., Орлова А.О., Квантовая химия многоатомных систем– СПб: Университет ИТМО, 2021. – 70 с.

Рецензент(ы):

Вениаминов Андрей Викторович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник центра "Информационные оптические технологии", Университета ИТМО.

Учебно-методическое пособие "Квантовая химия многоатомных систем" предназначено для магистрантов факультета фотоники и оптоинформатики, обучающихся по профилю «Физика наноструктур» по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика» и является методическим приложением к курсу лекций по дисциплине «Квантовая химия биосовместимых многоатомных систем». Пособие также может быть рекомендовано студентам старших курсов физико-технических специальностей, а также магистрантам, специализирующимся в области наноструктурированных материалов.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2021

© Колесова Е.П., Маслов В.Г., Орлова А.О., 2021

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. Место методов квантовой химии, их возможности. История и современное состояние.....	8
2. Уравнение Шредингера для многоэлектронных систем.....	10
3. Приближение Борна-Оппенгеймера (адиабатическое приближение).....	11
4. Одноэлектронные ВФ (молекулярные орбитали) и многоэлектронные ВФ.....	12
5. Уравнение Хартри-Фока.....	14
6. Возбужденные конфигурации и суммарный спин системы.....	17
7. Открытые оболочки и метод ХФ для них.....	19
8. Базисные функции.....	21
8.1. STO, GTO и контрактированные базисы.....	21
8.2. Классификация АО.....	22
8.3. Обозначения для базисов.....	22
8.4. Полнота базиса. Теорема вириала.....	23
9. Уравнение ХФ в представлении АО. Классификация МО.....	24
9.1. Уравнение ХФ в представлении АО.....	24
9.2. Классификация МО. Случай плоских систем.....	27
10. Недостатки метода ХФ. Корреляционная энергия.....	29
11. Метод КВ. Полное КВ. Правило Слэтера-Кондона.....	30
12. Основные характеристики, применяемые для оценки методов учета корреляций.....	32

13. Приближенные методы учета корреляций.....	33
13.1. Теория возмущений Мёллера-Плессета.....	33
13.2. КВ с учетом одно- или одно- и двукратных возбуждений (CIS, CISD).....	34
13.3. CAS-CI и RAS-CI.....	35
13.4. Квадратичное КВ.....	36
13.5. Метод случайных фаз.....	36
13.6. Теория связанных кластеров (Coupled Cluster Theory), CC.....	37
13.7. Многоконfigurационное самосогласованное поле: MC-SCF, CAS-SCF, RAS-SCF.....	37
13.8. Многобазовое конфигурационное взаимодействие: MR-CI и CASPT2.....	38
14. Классификация методов квантовой химии и понятие о полуэмпирических методах.....	39
14.1. Неэмпирические методы.....	39
14.2. Полуэмпирические методы.....	40
15. Теория функционала плотности.....	42
15.1. Матрицы плотности в координатном представлении.....	42
15.2. 1-я и 2-я теоремы Хохенберга-Кона.....	42
15.3. Теория Кона-Шэма.....	44
15.4. Обменно-корреляционные функционалы.....	47
15.5. Основные особенности реализации и применения.....	48
16. Основные типы задач, решаемых квантовохимическими методами. Задачи одной точки.....	50

16.1. Задачи определения свойств основного состояния в одной точке...	50
17. Оптимизация геометрии и подобные ей задачи.....	53
17.1. История вопроса и постановка задачи оптимизации геометрии.....	53
17.2. Алгоритмы оптимизации геометрии.....	53
17.3. Оптимизация геометрии и симметрия.....	55
17.4. Проблемы реализации оптимизации геометрии.....	56
17.5. Седловая точка.....	56
17.6. Координаты, в которых проводится оптимизация геометрии.....	56
17.7. Колебательные частоты.....	57
18. Квантовая химия в применении к возбужденным состояниям.....	58
18.1. Общие замечания. Как достигаются возбужденные состояния.....	58
18.2. Возбужденные состояния и КВ. Интенсивности переходов.....	58
18.3. Мультиплетность возбужденных состояний.....	59
18.4. Заселенности для возбужденных состояний.....	59
18.5. О методе случайных фаз.....	60
18.6. Возбужденные состояния в DFT.....	60
18.7. Теория ХФ в применении к возбужденным состояниям.....	60
18.8. Методы учета сольватации.....	61
19. Основные квантовохимические пакеты: особенности реализации и пользовательского интерфейса.....	62
19.1. Общие особенности квантовохимических программ как программных продуктов.....	62
19.2. HyperChem и другие программы реализующие полуэмпирические методы.....	63

19.3. Gaussian.....	63
19.4. GAMESS.....	64
19.5. Q-Chem (Q-Chem Inc.).....	64
19.6. NWChem.....	64
19.7. Jaguar (разработчик – Schrodinger inc.).....	64
19.8. ORCA.....	65
20. Некоторые особенности подготовки данных и анализа результатов при работе с квантовохимическими программами.....	66
20.1. Общие особенности подготовки и анализа данных.....	66
20.2. Водородная связь в квантовой химии.....	66
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	69

## ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие к дисциплине «Квантовая химия биосовместимых многоатомных систем» по программе «Физика и технология наноструктур» разработано с учетом специфики подготовки магистров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

В пособии излагаются основные принципы и приближения, лежащие в основе современных методов квантовой химии, которые сегодня применяются для моделирования не только молекулярных объектов, но и наноструктур различной природы и различной степени сложности. В пособии изложены основные принципы, положения и возможности неэмпирических, полуэмпирических методов и методов теории функционала плотности. Знание этих принципов и терминологии необходимо как для правильного понимания литературного материала, так и для корректного использования квантовохимических методов в исследовательской работе для сопоставления с экспериментальными спектрами электронного поглощения молекул, наноструктурированных материалов и гибридных структур на их основе. Основной целью данного пособия является демонстрация возможностей применения методов квантовой химии при исследовании различных свойств атомно-молекулярных систем и наноструктурированных материалов. Пособие также позволяет приобрести навыки проведения самостоятельных базовых расчётов структуры и физических свойств атомно-молекулярных объектов.

В результате освоения данного пособия студенты получают представления об основных понятиях квантовой химии; ознакомятся с основными методами и подходами квантовохимических расчетов; получат навыки по решению основных типов задач и ознакомятся с наиболее употребительными квантовохимическими программами. Пособие будет полезно магистрантам и аспирантам, специализирующимся в области физики молекул и наноструктурированных материалов, спектроскопии и квантовой химии.

## **1. Место методов квантовой химии, их возможности. История и современное состояние**

Квантовая химия (КХ) – это дисциплина, возникшая еще в первой половине 20-го века на стыке трех наук: теоретической физики (квантовой механики), вычислительной математики и химии. Плюс вычислительная техника, развитие которой оказывало и оказывает прямое влияние на развитие КХ. Следует заметить, что сегодня КХ – это химия не более, чем на 10-15%. Наиболее точное определение предмета квантовой химии – следующее. Это дисциплина, описывающая свойства атомно-молекулярных систем на основе приближенного решения уравнения Шредингера. Другое, более простое, но все еще достаточно точное определение: КХ - квантовая механика молекул.

Наука развивается очень бурно в настоящее время, что связано с тем, что прогресс вычислительной техники создает возможность для реализации новых подходов, некоторые из которых, возможно, были известны и раньше, но до реализации дело не доходило.

Квантовая химия возникла одновременно с квантовой механикой и прошла свой большой путь развития, в течение которого как менялись, совершенствовались подходы, так и, вообще говоря, изменялись задачи. Так, если изначально это было средство для теоретического описания природы химических связей и электронных спектров молекул при неподвижных ядрах, то теперь движение ядер – тоже предмет исследования квантовохимическими методами. Сюда входит широкий круг вопросов: частоты молекулярных колебаний, профили потенциальной энергии, отсюда прямой выход на механизмы химических реакций.

Объекты КХ - от атомов до полипептидов и небольших белков, которые давно исследуются полуэмпирическими методами. Неэмпирическими методами исследуются относительно небольшие молекулы и фрагменты – сотни атомов.

Спецификой КХ является то, что это дисциплина, результатом деятельности которой являются только численные результаты. Все методы КХ направлены на то, чтобы обеспечить возможность расчета тех или иных свойств молекулярных систем. В отношении КХ в прошлом длительное время был определен скепсис, связанный с тем, что результаты не всегда были впечатляющими. Все рассматриваемые системы настолько сложны, что вычислительный подход к ним требует весьма грубых приближений, что всегда вызывало критику и даже давало основание сомневаться в ценности всего данного подхода. Однако теперь за достижения в КХ присуждают Нобелевские премии. 1966: Роберт Малликен – «за фундаментальные работы, касающиеся исследования химической связи и электронной структуры методом МО». 1976: Уильям Липскомб – «за работу по структуре боранов, осветивших проблему химической связи». 1981: Роберт Хоффман (вместе с К.Фукуи) – «за теории, касающиеся путей химических реакций». Наконец, 1998: Джон Попл и Уолтер

(Вальтер) Кон: Попл – «за развитие компьютерных методов в квантовой химии»,  
Кон – «за разработку теории функционала плотности».

Каковы типы задач, которые решает квантовая химия на сегодняшний день?

1. Задачи одной точки.
  - А. Спектроскопия электронных переходов (энергии возбужденных состояний и интенсивности переходов).
  - Б. Реакционная способность.
  - В. Анализ природы химической связи в тех или иных молекулах.
  - Г. Природа межмолекулярных взаимодействий.
2. Задачи типа оптимизации геометрии.
  - А. Поиск равновесной геометрии, т.е. локальных минимумов энергии.
  - Б. Колебательная задача для равновесной геометрии (отсюда – выход на колебательную спектроскопию).
  - В. Поиск седловых точек, построение профилей потенциальной энергии и другие методы определения высот потенциальных барьеров, переходных и промежуточных состояний как средство выяснения механизмов химических реакций.
  - Г. Природа межмолекулярных взаимодействий.
3. Молекулярная динамика на основе квантовой химии.
  - А. Определение глобальных минимумов энергии.
  - В. Определение механизмов химических превращений путем их моделирования.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Каковы три основных типа задач, решаемых методами квантовой химии?

## 2. Уравнение Шредингера для многоэлектронных систем

Система, содержащая  $n$  электронов и  $N$  ядер, в квантовой механике описывается волновой функцией (ВФ) [1,2]:  $\Psi_{en} = \Psi_{en}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ . Если мы интересуемся стационарными состояниями, то эта функция должна быть решением уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi_{en} = E\Psi_{en}, \quad (2.1)$$

где

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}, \quad \hat{V} = V_{ee} + V_{en} + V_{nn}, \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2.$$

В атомной системе единиц (а.е.):

$$1 \text{ а.е.} = 0.5292 \text{ \AA}; \quad 1 \text{ Hartree} = 27.21 \text{ eV}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2}; \quad 1 \text{ Hartree} = \frac{e^2}{a_0}$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 & \hat{T}_n &= -\sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \\ V_{ee} &= \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{j-1} \frac{1}{r_{ij}} & V_{nn} &= \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^{\alpha-1} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} & V_{en} &= -\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

### Вопросы для самоконтроля

1. Каково число аргументов у волновой функции, описывающей многоатомную многоэлектронную систему?

### 3. Приближение Борна-Оппенгеймера (адиабатическое приближение)

Цель этого приближения – разделение электронных и ядерных координат (степеней свободы). Полная ВФ ищется в виде

$$\Psi_{en} = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \cdot \Psi_n(\vec{R}_\alpha), \quad (3.1)$$

где в первом сомножителе зависимость от ядерных координат – только как от параметра, входящего в уравнение, решением которого является эта функция. Следующая задача – получить уравнения, решениями которых должны являться первый и второй сомножители. Это и было сделано Борном и Оппенгеймером.

Первое уравнение имеет следующий вид:

$$[\hat{T}_e + V_{en}(\vec{R}_\alpha) + V_{ee}] \Psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha) \Psi_e. \quad (3.2)$$

Решением являются собственные векторы (СВ)  $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ , имеющие слабую зависимость от ядерных координат, и собственные значения (СЗ)  $E_e = E_e(\vec{R}_\alpha)$ , имеющие тоже такую же параметрическую зависимость.

Второе уравнение имеет следующий вид:

$$[\hat{T}_n + V_{nn} + E_e(\vec{R}_\alpha)] \Psi_n = E_n \Psi_n. \quad (3.3)$$

Здесь существенно, что  $E_e(\vec{R}_\alpha)$  входит слагаемым как добавка к потенциалу. Если бы этой добавки не было, то потенциал был бы только отталкивательным. Только благодаря этой добавке могут существовать связанные состояния. Например, в случае двухатомной молекулы имеем:

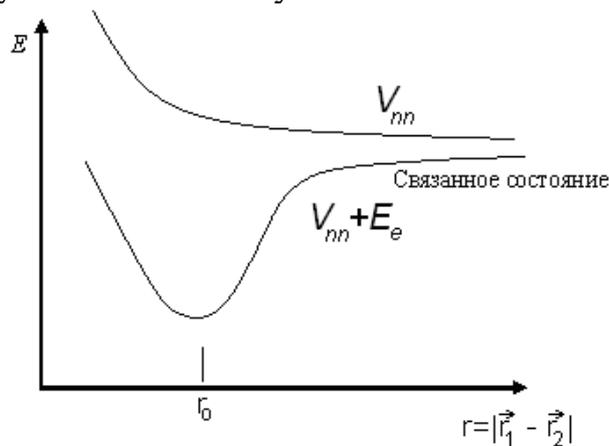


Рисунок 3.1 - Схема потенциальной кривой двухатомной молекулы

#### Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит приближение Борна-Оппенгеймера?

#### 4. Одноэлектронные ВФ (молекулярные орбитали) и многоэлектронные ВФ

Уравнение  $[\hat{T}_e + V_{en} + V_{ee}]\Psi_e = E_e \Psi_e$ , даже при фиксированных ядерных координатах, все еще остается очень сложным, особенно когда число электронов велико. Возникает желание как-то разделить переменные, относящиеся к различным электронам. Это мы и будем пытаться делать [2].

Предположим, что гамильтониан имеет вид:

$$H_0 = H'_0(1) + H'_0(2) + \dots + H'_0(n), \quad (4.1)$$

где  $(1) \equiv (\vec{r}_1)$ ,  $H'_0(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ . (Члены отличаются друг от друга только индексом, нумерующим электроны). Предположим, далее, что  $H'_0(1)\varphi_a(1) = E_a\varphi_a(1)$ , где индексом «a» нумеруются различные решения. Тогда, как нетрудно убедиться, функция  $\Phi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)\dots\varphi_k(n)$  будет собственной функцией такого гамильтониана, причем соответствующим ей собственным значением будет:  $E = E_a + E_b + \dots + E_k$ . В принципе, могли бы быть и повторяющиеся индексы:  $a=b=c=\dots$ . В частности, как можно было бы описывать основное состояние, т.е. состояние с наименьшей возможной энергией? Наверное, напрашивалось бы решение типа  $a=b=\dots=k=1$ . Однако, раз речь идет об электроне, работает принцип Паули. Прежде всего, это означает, что мы должны в качестве одночастичных ВФ рассматривать произведение пространственной функции на спиновую функцию:  $\varphi_i(j) \equiv \varphi_i(x_j) = \varphi_i(\vec{r}_j)\chi_i(\sigma_j)$ ,

где  $\chi(\sigma_j) = \begin{cases} \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \chi\left(\frac{1}{2}\right) \\ \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \chi\left(-\frac{1}{2}\right) \end{cases}$ , условие ортогональности выглядит теперь не так:

$$\int \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij}, \text{ а так: } \int \varphi_i^*(x)\varphi_j(x)d\tau = \delta_{ij}.$$

Принцип Паули формулируется так. «Никакие два электрона в системе не могут находиться в одном и том же состоянии (включая спиновое)». Или так. «При перестановке координат любых двух электронов ВФ системы меняет знак, сохраняя свое значение, т.е. ВФ системы антисимметрична относительно перестановки любой пары электронов». Эти формулировки эквивалентны, что можно доказать. Нетрудно видеть, что многоэлектронная ВФ, записанная в виде простого произведения одноэлектронных ВФ  $\Phi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)\dots\varphi_k(n)$  в общем случае не удовлетворяет принципу Паули. Однако, если мы вместо произведения одноэлектронных функций запишем многоэлектронную функцию в виде



## 5. Уравнение Хартри-Фока

В квантовой механике действует вариационный принцип [1, 2]: минимизация величины  $E_0[\phi] = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$  путем варьирования  $\phi$  при дополнительном условии  $\int \phi^* \phi d\tau = 1$  дает правильную ВФ основного состояния, причем его энергия равна как раз минимальной величине функционала  $E_0[\phi]$ .

Можно было бы записать и так:  $E_0 = \min \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau = 1}$ . Если взять ВФ в виде

слэтеровского детерминанта, подставить ее в интеграл  $\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$  с точным гамильтонианом для электронной подсистемы, то, задав условия минимума этого функционала, нетрудно получить систему уравнений, которая получила название уравнений Хартри-Фока (ХФ):

$$\hat{F}_i \varphi_i = \varepsilon \varphi_i, \quad (5.1)$$

где  $\varphi_i \equiv \varphi(\vec{r}_i)$ , индекс у  $\hat{F}_i$  означает, что оператор действует на функцию от координат  $i$ -го электрона. Оператор  $\hat{F}_i$ , получивший название оператора Фока, или фокиана, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{F}_i &= \hat{T}_i + V_i + \hat{G}_i \\ \hat{T}_i &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad V_i = \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \quad \hat{G}_i = 2\hat{J}_i - \hat{K}_i \\ \hat{J}_i \varphi_p(i) &= \left[ \sum_{q=1}^m \int \frac{\varphi_q^*(j) \varphi_q(j)}{r_{ij}} dv_j \right] \varphi_p(i) \\ \hat{K}_i \varphi_p(i) &= \sum_{q=1}^m \varphi_q(i) \int \frac{\varphi_p^*(j) \varphi_q(j)}{r_{ij}} dv_j \end{aligned} \quad (5.2)$$

Поскольку ВФ берется в виде произведения (или детерминанта), то это означает независимость движений различных электронов. Взаимодействие электронов учитывается только через суммарный пространственный заряд. Каждый электрон движется независимо от положения и движения других электронов в среднем их поле, но с учетом принципа Паули. Оператор  $\hat{J}_i$  называется кулоновским оператором. Это оператор внешнего (к  $i$ -му электрону) электростатического поля, обусловленного пространственным зарядом всех электронов. Самодействие ( $q=i$ ) формально включено. Оператор  $\hat{K}_i$  называется обменным оператором. Его смысл несколько более сложен, а его наличие обусловлено исключительно принципом Паули. В принципе, он отражает ту величину энергии, на которую кулоновское взаимодействие со стороны остальных электронов оказывается меньшим, чем оно было бы если бы не было принципа Паули. А оно действительно оказывается меньшим, так как одним из следствий принципа Паули является то, что электроны с параллельными спинами

“стараяются” находиться “по возможности” дальше друг от друга. Это приводит к уменьшению кулоновского взаимодействия между ними.

Поскольку фокиан зависит от искомым ВФ, возникает вопрос: как решать такую систему уравнений. Решение получается следующим образом. Сначала задаемся каким-то исходным приближением, достаточным для построения фокиана. Затем решаем задачу на собственные функции(СФ)/собственные значения (СЗ) и берем  $m = \frac{n}{2}$  низших по энергии состояний, считаем их заполненными, строим новый фокиан, снова решаем задачу на СФ/СЗ и так до тех пор, пока не будет повторяться с определенной точностью решение, полученное на предыдущей итерации, т.е. самосогласованное решение. Уравнение Хартри-Фока называют иногда уравнением самосогласованного поля. Критерии самосогласования: на паре последовательных итераций с определенной точностью получаются одинаковыми (1) распределения заряда, (2) орбитальные энергии и (3) полная энергия.

Результатом решения является определенное число одноэлектронных состояний с их энергиями:

-----	$\varphi_5$	$\varepsilon_5$
-----	$\varphi_4$	$\varepsilon_4$
-↑↓-	$\varphi_3$	$\varepsilon_3$
-↑↓-	$\varphi_2$	$\varepsilon_2$
-↑↓-	$\varphi_1$	$\varepsilon_1$

Рисунок 5.1 - Схема расположения заполненных и вакантных хартри-фоковских МО

Эти одноэлектронные состояния называют молекулярными орбиталями (МО), а их энергии – орбитальными энергиями.

Орбитальные энергии имеют вполне конкретный физический смысл. Заполненные орбитали равны потенциалам ионизации с противоположным знаком:  $\varepsilon_i = -I_i$ . Это утверждение получило название “теорема Купменса”. Потенциалы ионизации - это величины, которые могут быть получены из эксперимента. Для этого вещество облучается достаточно жестким УФ излучением, чтобы вызвать ионизацию, и анализируется распределение по энергиям высвобождаемых в результате фотоионизации электронов. Это распределение по энергиям (так называемые фотоэлектронные спектры) дает непосредственную информацию о потенциалах ионизации, причем не только о самом первом (наинизшем) потенциале ионизации, но и других, более высоких потенциалах. Именно эти величины и могут быть непосредственно сопоставлены с хартри-фоковскими орбитальными энергиями заполненных МО.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Из каких соображений формально выводится уравнение Хартри-Фока?
2. Каков физический смысл кулоновского и обменного членов в уравнении Хартри-Фока?
3. Почему уравнение Хартри-Фока может решаться только итерационно?
4. Каков физический смысл собственных значений оператора Фока?

## 6. Возбужденные конфигурации и суммарный спин системы

Теперь мы еще раз уточним вопрос о том, как строить из МО многоэлектронные ВФ [2-16]. Попробуем построить низшее возбужденное состояние аналогично тому, как мы строили основное состояние. Это можно сделать двумя способами:

$$\begin{array}{lll}
 \text{-----} & \varphi_5 & \varepsilon_5 \\
 \text{---}\downarrow\text{---} & \varphi_4 & \varepsilon_4 \\
 \text{---}\uparrow\text{---} & \varphi_3 & \varepsilon_3 \\
 \text{---}\uparrow\downarrow\text{---} & \varphi_2 & \varepsilon_2 \\
 \text{---}\uparrow\downarrow\text{---} & \varphi_1 & \varepsilon_1
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{lll}
 \text{-----} & \varphi_5 & \varepsilon_5 \\
 \text{---}\uparrow\text{---} & \varphi_4 & \varepsilon_4 \\
 \text{---}\downarrow\text{---} & \varphi_3 & \varepsilon_3 \\
 \text{---}\uparrow\downarrow\text{---} & \varphi_2 & \varepsilon_2 \\
 \text{---}\uparrow\downarrow\text{---} & \varphi_1 & \varepsilon_1
 \end{array}$$

$${}^1\phi_1' = \{\varphi_1^2 \varphi_1^2 \dots \varphi_m \bar{\varphi}_{m+1}\} \qquad {}^1\phi_1'' = \{\varphi_1^2 \varphi_1^2 \dots \varphi_{m+1} \bar{\varphi}_m\}$$

Рисунок 6.1 - Одноэлектронные возбуждения

Как надо поступать в этом случае? Есть такая физическая величина, как суммарный спин системы  $S$  и, соответственно, его проекции. Энергия многоэлектронной ВФ от спина зависит постольку, поскольку действует принцип Паули. Поэтому, хотя мы и не работаем в магнитном поле, для нас величина  $S$  существенна. В силу этого, а также с точки зрения спектроскопии, целесообразно строить состояния, которые бы обладали определенным значением полного спина: состояния с  $S=0$  называются синглетными, с  $S=1$  – триплетными (так как в магнитном поле они расщепляются на 3 компоненты).  $S_z$  тоже может иметь определенное значение одновременно с  $S$ . Если ВФ представляет собой слэтеровский детерминант, то  $S_z$ , непременно имеет определенное значение, и оно равно  $n_\alpha - n_\beta$ . В противоположность этому, ВФ в виде слэтеровского детерминанта не всегда может характеризоваться определенным значением полного спина, хотя в некоторых случаях и может. (Везде, где мы говорим о полном спине, строго говоря, речь идет о квадрате полного спина:  $S^2$ ). Однако можно построить довольно простые линейные комбинации типа суммы или разности, которые уже будут характеризоваться полным спином:

$$\begin{aligned}
 \phi_0 &= (\varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_m^2) \quad S=0; S_z=0 \\
 {}^1\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varphi_1^2 \varphi_1^2 \dots \varphi_m \bar{\varphi}_{m+1}) - (\varphi_1^2 \varphi_1^2 \dots \varphi_{m+1} \bar{\varphi}_m)] \quad S=0; S_z=0 \quad (6.1) \\
 {}^3\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varphi_1^2 \varphi_1^2 \dots \varphi_m \bar{\varphi}_{m+1}) + (\varphi_1^2 \varphi_1^2 \dots \varphi_{m+1} \bar{\varphi}_m)] \quad S=1; S_z=0 \\
 {}^3\phi_1 &= (\varphi_1^2 \varphi_1^2 \dots \varphi_m \varphi_{m+1}) \quad S=1; S_z=1 \\
 {}^3\phi_1 &= (\varphi_1^2 \varphi_1^2 \dots \bar{\varphi}_m \bar{\varphi}_{m+1}) \quad S=1; S_z=-1
 \end{aligned}$$

Для оператора квадрата полного спина есть строгие выражения, но они довольно сложны, поэтому мы их полностью здесь приводить не будем. Среднее значение этой величины для любой ВФ в виде слэтеровского детерминанта может быть определено по формуле:

$$\langle \phi | \hat{S}^2 | \phi \rangle = \left( \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} \right) \left( \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} + 1 \right) + n_\beta - \sum_{ij} |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2, \quad (6.2)$$

где  $S_{ij}^{\alpha\beta} = \int \varphi_i^\alpha \varphi_j^\beta d\vec{r} \leq 1$ . Здесь применены скобочные (дираковские) обозначения, которые мы будем применять относительно редко:  $\langle \Phi_1 | \hat{A} | \Phi_2 \rangle \equiv \int \Phi_1^* \hat{A} \Phi_2 d\tau$ .

Формула применима к тем случаям, когда одноэлектронные ВФ для альфа-спина и для бета-спина различаются. Об этом будет разговор чуть дальше.

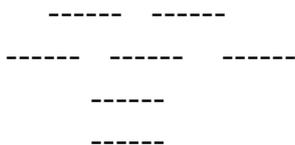
Как мы видим, есть взаимно-однозначное соответствие между схемой заполнения и слэтеровским детерминантом. Электронной конфигурацией, соответствующей данному возбуждению, в строгом смысле этого слова называют линейную комбинацию слэтеровских детерминантов, соответствующих этому возбуждению, которая имеет определенное значение  $S^2$ , т.е. является собственной функцией этого оператора.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое электронная конфигурация?

## 7. Открытые оболочки и метод ХФ для них

Что такое оболочка в случае молекул? По аналогии с атомами мы называем оболочкой группу вырожденных (в частности, по симметрии) орбиталей, либо одну орбиталь, если вырождение отсутствует. (Термин “вырожденные” применяется, если имеются какие-то состояния, совпадающие по энергии.)



Если есть незаполненная оболочка, то при наличии вырождения сразу возникает неоднозначность в схеме заполнения МО:



Это существенно, поскольку в уравнение ХФ входит суммирование по всем заполненным орбиталям. Существуют два различных способа преодоления этой проблемы.

- 1) Ограниченный по спину метод. Существуют обобщения метода ХФ на случай открытых оболочек. Есть строгие обобщения, одно из них получило наименование “Расширенного метода ХФ”. Но есть и нестрогие обобщения. Одно из них – метод “полуэлектрона” – состоит в том, что везде, где есть суммирование по заполненным орбиталям, подразумевается умножение на коэффициент заполнения  $f$ . Для любой двукратно заполненной МО полагаем  $f=1$ . Для высшей заполненной орбитали (ВЗО) радикального состояния при отсутствии вырождения имеем  $f=0.5$ , а при наличии двукратного вырождения:  $f=0.25$  для обеих МО оболочки. Это нестрогий метод.
- 2) Неограниченный по спину метод ХФ (НХФ). Разрешаем применение разных МО для альфа- и бета-спинов. Это физическая фикция, и данный метод следует рассматривать скорее как вычислительный прием, который имеет ряд положительных свойств, благодаря которым он получил широкое распространение. Для МО альфа-спина и МО бета-спина имеем разные уравнения:

$$\begin{aligned}
F^{(\alpha)} \varphi_\alpha &= \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha \\
F^{(\beta)} \varphi_\beta &= \varepsilon_\beta \varphi_\beta \\
F^{(\alpha)} &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_\mu \frac{Z_\mu}{r_{i\mu}} + J_i^{(\alpha)} + J_i^{(\beta)} - K_i^{(\alpha)}, \\
F^{(\beta)} &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_\mu \frac{Z_\mu}{r_{i\mu}} + J_i^{(\alpha)} + J_i^{(\beta)} - K_i^{(\beta)}
\end{aligned} \tag{7.1}$$

где

$$\begin{aligned}
J_j^{(\alpha)} \varphi_p(j) &= \left[ \sum_{q(\alpha)}^{зан.} \int \frac{\varphi_q^*(i) \varphi_q(i)}{r_{ij}} dv_i \right] \varphi_p(j) & K_j^{(\alpha)} \varphi_p(j) &= \sum_{q(\alpha)}^{зан.} \varphi_q(j) \int \frac{\varphi_p^*(i) \varphi_q(i)}{r_{ij}} dv_i \\
J_j^{(\beta)} \varphi_p(j) &= \left[ \sum_{q(\beta)}^{зан.} \int \frac{\varphi_q^*(i) \varphi_q(i)}{r_{ij}} dv_i \right] \varphi_p(j) & K_j^{(\beta)} \varphi_p(j) &= \sum_{q(\beta)}^{зан.} \varphi_q(j) \int \frac{\varphi_p^*(i) \varphi_q(i)}{r_{ij}} dv_i
\end{aligned} \tag{7.2}$$

Детерминант составляется по обычной схеме. Но, увы, из таких детерминантов уже не построить столь же простым образом собственную функцию оператора  $S^2$ . Но приведенная выше формула для средней величины  $S^2$  здесь может быть применена к любой однодетерминантной функции. По получаемой таким образом средней величине можно судить о том, в какой степени получаемое решением уравнения ХФ состояние является “спиново-чистым”, и оценить степень спинового “загрязнения” (spin contamination). Например, для чистого дублетного состояния эта средняя величина должна быть равна  $1/2*(1/2+1)=0.75$ .

### Вопросы для самоконтроля

1. Что называют системами с незаполненными оболочками?
2. Чем неограниченный по спину метод Хартри-Фока отличается от ограниченного?

## 8. Базисные функции

### 8.1. **СТО, ГТО и контрактированные базисы**

Для того, чтобы рассмотренными в предыдущих разделах формулами можно было бы воспользоваться для практических расчетов, необходимо задаться некоторым базисом, т.е. набором базисных функций, в котором будут проводиться расчеты. В принципе, годится любой набор ортогональных (и, вообще говоря, не обязательно ортогональных) функций, например, плоские волны. (Этот базис, кстати, теперь вполне реально используется в квантовой химии твердотельных систем.) Формально неважно, в каком базисе проводятся расчеты, но важно, чтобы этот базис был полным. Полнота понимается в обычном математическом смысле как возможность представления в данном базисе любой произвольной функции с некоторой заданной точностью. Практически, к сожалению, мы можем работать только с конечными базисными наборами. Более того, для нас желательно, чтобы число базисных функций при работе с любой конкретной молекулой было как можно меньше, так как именно размер базиса в первую очередь определяет трудоемкость задачи. Нам приходится представлять отнюдь не произвольные функции, а функции, которые могут являться решениями уравнения Шредингера, которые имеют некоторые хорошо известные особенности в точках расположения ядер атомов. В этом случае для одинаково точного представления результата одних функций может потребоваться одно количество, а других – совсем другое. По этой причине для нас отнюдь не безразлично, какие функции используются в качестве базисных. Однако не только величина базисного набора влияет на трудоемкость расчета. Может оказаться целесообразным пойти (и на это часто идут) на заведомое увеличение размера базиса ценой существенного облегчения работы с самими базисными функциями. Далее мы рассмотрим конкретные примеры этого. Наконец, помимо полноты, следует также обсудить ортогональность базисных наборов. Хотя на первый взгляд кажется, что свойство ортогональности базиса является полезным, на самом деле все рабочие формулы могут быть выведены и предположении неортогональных базисов, и работа в таких базисах оказывается ненамного сложнее. Поэтому в квантовой химии используются как ортогональные, так и неортогональные базисы (последние даже чаще).

Наиболее естественный базис в квантовой химии – набор функций, центрированных на ядрах и зависящих только от заряда ядра. Раньше считали, что нужно брать в качестве базисных функций непременно атомные орбитали (АО), т.е. решение задачи ХФ для изолированных атомов. Такое приближение получило название ЛКАО (LCAO) (Линейная комбинация атомных орбиталей). Сейчас об этом вспоминают редко, так как используются базисные функции, имеющие мало общего с АО. Тем не менее, базисные функции по-прежнему продолжают называть «АО», поскольку каждая из них центрирована на ядре того

или иного атома. В принципе, рассматриваются следующие 2 основных типа базисных функций [3-16]:

1) STO (Slater Type Orbitals):

$$\chi_a(\vec{r}) = (x - A_x)^{a_x} (y - A_y)^{a_y} (z - A_z)^{a_z} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{A}|}, \quad (8.1)$$

где  $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$  - радиус-вектор центра,  $\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$  - угловой момент. Этот тип базисных функций близок к реальным АО в том смысле, что реальные решения ХФ для атомов выражаются линейными комбинациями не очень большого числа таких функций. Они имеют правдоподобное поведение как при малых, так и при больших  $r$ . Недостаток – трудности при вычислении всех интегралов, связанные с невозможностью или очень большой сложностью аналитических выражений для таких интегралов.

2) GTO (Gaussian Type Orbitals):

$$g_a(\vec{r}) = (x - A_x)^{a_x} (y - A_y)^{a_y} (z - A_z)^{a_z} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{A}|^2}. \quad (8.2)$$

Достоинство: относительная легкость вычисления интегралов. Недостатки: неправильное поведение вблизи центра и слишком быстрое затухание с расстоянием.

В качестве компромисса применяются контрактированные (сгруппированные) базисы. Изначально таким путем аппроксимировались STO:

$$\chi_a(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{K_A} D_{ak} (x - A_x)^{a_x} (y - A_y)^{a_y} (z - A_z)^{a_z} e^{-b_k(\vec{r}-\vec{A})^2}, \quad (8.3)$$

где  $K_A$  – степень контракции. Но в дальнейшем функции подобного вида стали использоваться самостоятельно, безотносительно к STO.

## 8.2. Классификация АО

Хотя преемственность базисных орбиталей с АО теперь и нарушилась, их классификация не ушла далеко от классификации АО. АО бывают следующих типов.

1) Остовные АО: 1s у C, N, O.

2) Валентные АО (те, которые участвуют в образовании химических связей): 2s, 2p у C, N, O, 1s у H.

3) Порязизационные АО: 2d у C, N, O (квантовое число  $l$  на 1 больше, чем у валентных)

4) Диффузные АО:  $l$  – то же, что и у валентных, но показатели экспоненты « $\alpha$ » - намного меньше.

## 8.3. Обозначения для базисов

Единой системы обозначений для систем базисных функций не существует. Но мы здесь дадим некоторые разъяснения для некоторых наиболее употребительных базисов.

1) Минимальные базисы (только остовные и валентные АО): STO-nG. Чаще всего используют  $n=3$ , иногда 4.

- 2) DZ (double-zeta) означает, что для каждой заполненной орбитали атома используются по 2 базисные орбитали. DZP означает то же, плюс поляризационные орбитали. Поляризационные – это, например, 1p для H, 2d для C, 3d для Si, 3f для Ti. TZ – означает, что добавлены еще и диффузные функции.
- 3) Попловские расщеплено-валентные (split-valence) базисы. Очень употребителен базис 6-31G. Здесь используется по 2 функции для валентных АО. «6» – степень контракции для остова, «3»- для 1-й валентной базисной АО, «1» - то же для 2-й валентной базисной АО. «6-31G\*\*» означает то же, но 1-я звездочка означает добавление диффузных функций для тяжелых атомов (кроме H), 2-я звездочка – добавление диффузных функций для H. «6-31G\*\*(d,p)» означает то же, но «d» означает добавление поляризационных орбиталей для тяжелых атомов, «p» - то же для атомов H. Разъяснение: в данном контексте, как и ряде других случаев, под тяжелыми атомами понимаются все атомы, кроме водорода.

#### 8.4. Полнота базиса. Теорема вириала

Базис по определению считается полным, если любая функция может быть представлена как линейная комбинация из функций этого базиса. Теорема вириала дает объективную оценку полноты базиса. Согласно этой теореме, для любой стабильной системы, связанной потенциальными силами, выполняется соотношение:

$$V + 2T = 0$$

Или:  $\frac{-V}{T} = 2$  или  $\frac{|V|}{T} = 2$ .

По тому, насколько это отношение близко к 2, можно судить о степени полноты базисного набора. Основным недостатком данного критерия является низкая чувствительность: уже для сравнительно плохих базисов отношение оказывается близким к 2.

#### Вопросы для самоконтроля

1. В чем разница между базисами STO и GTO?
2. По какой причине базисы GTO получили широкое распространение?
3. Что такое полнота базисного набора?
4. Каким образом полнота базиса может быть оценена, используя теорему вириала?

## 9. Уравнение ХФ в представлении АО. Классификация МО

### 9.1. Уравнение ХФ в представлении АО

Как только мы задались базисными функциями, уравнения ХФ могут быть приведены в матричную форму, в которой они уже могут рассматриваться как рабочие формулы. Вначале – некоторые обозначения и определения [3-16].

Молекулярные орбитали (МО):

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\vec{r}). \quad (9.1)$$

Интегралы перекрывания:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dv. \quad (9.2)$$

Заметим, что наши базисы, как правило, неортогональны. Матрица плотности:

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^m C_{\mu i} C_{\nu i}. \quad (9.3)$$

Одноэлектронные интегралы:

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_{\nu}(\vec{r}) dv \\ V_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \left( -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|} \right) \chi_{\nu}(\vec{r}) dv. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Гамильтониан остова:

$$H_{\mu\nu}^{(C)} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}. \quad (9.5)$$

Введем обозначение:

$$(ij | kl) = \iint \frac{\varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_1) \varphi_k^*(\vec{r}_2) \varphi_l(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2, \quad (9.6)$$

где  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ .

И аналогичное обозначение для базисных функций - четырехцентровые интегралы:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \frac{\chi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \chi_{\nu}(\vec{r}_1) \chi_{\lambda}^*(\vec{r}_2) \chi_{\sigma}(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2. \quad (9.7)$$

Очевидно, что

$$(ij | kl) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu i} C_{\nu j} C_{\lambda k} C_{\sigma l} (\mu\nu | \lambda\sigma). \quad (9.8)$$

В этих обозначениях матрица фокиана записывается как

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{(C)} + 2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}, \quad (9.9)$$

где

$$\begin{aligned} J_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu | \lambda\sigma) \\ K_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\sigma | \lambda\nu). \end{aligned} \quad (9.10)$$

Собственно уравнение ХФ в этом базисе выглядит как обобщенная (с перекрыванием) задача на СЗ/СВ:

$$F\vec{C} = S\vec{C}\varepsilon. \quad (9.11)$$

Такая задача сводится к обычной задаче на СЗ/СВ, если умножить слева обе части уравнения на матрицу  $S^{-1/2}$ :

$$S^{-1/2}F\vec{C} = S^{1/2}\vec{C}\varepsilon, \quad (9.12)$$

или

$$(S^{-1/2}FS^{-1/2})(S^{1/2}\vec{C}) = (S^{1/2}\vec{C})\varepsilon. \quad (9.13)$$

А это уже стандартная задача на СЗ/СВ.

Поэтому для решения задачи достаточно:

(1) преобразовать фокиан:

$$F' = (S^{-1/2}FS^{-1/2}) \quad (9.14)$$

(2) получить для преобразованного фокиана серию собственных значений  $\varepsilon_k$  и собственных векторов  $\vec{C}'_k$

(3) подвергнуть все полученные в п.2. с.в. преобразованию:

$$\vec{C}_k = S^{-1/2}\vec{C}'_k. \quad (9.15)$$

Хартри-фоковская энергия – это полная энергия в приближении ХФ – выражается следующим образом:

$$E_{HF} = 2 \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{(C)} P_{\mu\nu} - \sum_{\mu\nu} (2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) P_{\mu\nu} = Sp(H^{(C)}P) + Sp(FP). \quad (9.16)$$

Последовательность решения ХФ задачи для случая замкнутых оболочек показана на блок-схеме (рис.9.1).

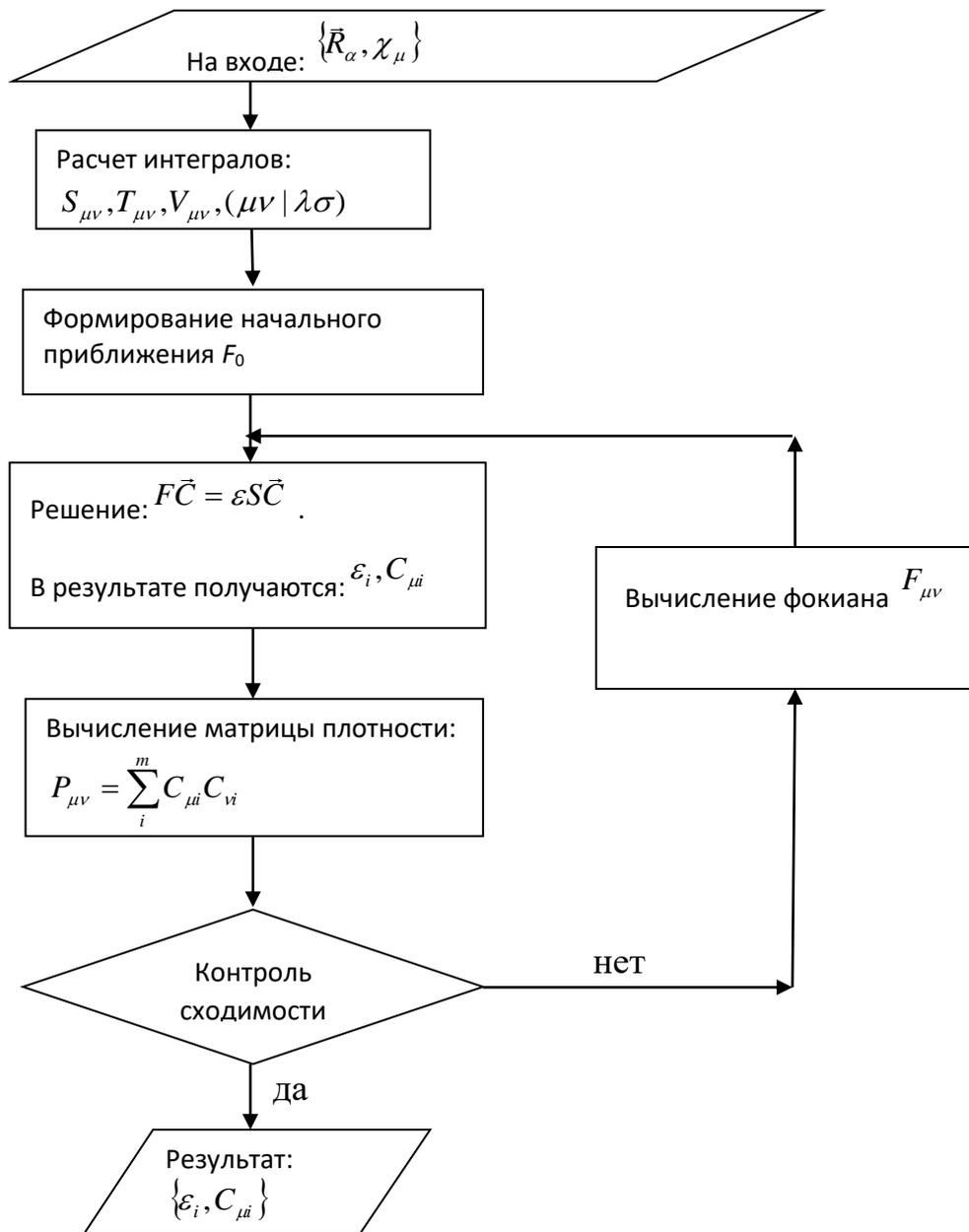


Рисунок 9.1 - Блок-схема последовательности решения хартри-фоковской задачи

## 9.2. Классификация МО. Случай плоских систем

Если имеется плоскость симметрии, в которой находятся все или значительная часть атомов данной молекулы, то это случай плоской молекулы. В этом случае все базисные АО и, в конечном счете, все МО (так как они составлены из АО) могут быть разделены на 2 группы,  $\sigma$  и  $\pi$ , в зависимости от того, симметрична или антисимметрична ВФ относительно отражения в плоскости.  $\sigma$ -МО - это те, которые симметричны. Они содержат АО: s,  $p_x$ ,  $p_y$ .  $\pi$ -МО - это те, которые антисимметричны относительно отражения в плоскости. Они содержат АО  $p_z$ .

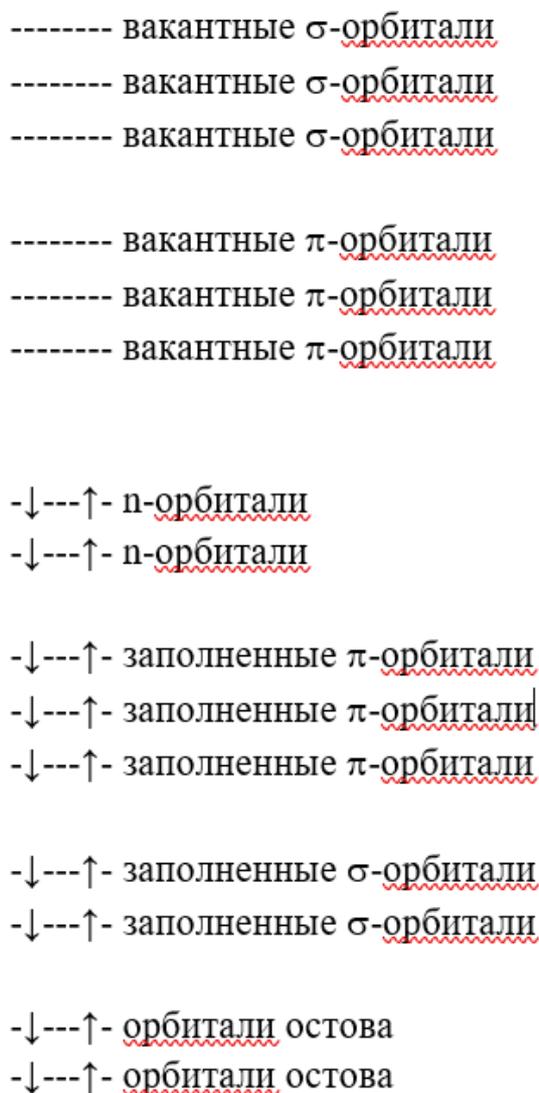


Рисунок 9.2 - Схема взаимного расположения МО различных типов

Если у молекулы имеются атомы, содержащие одну или несколько неподеленных пар электронов, то таким неподеленным парам обычно соответствуют особые орбитали – так называемые  $n$ -орбитали. Мы считаем  $n$ -орбиталями такие заполненные  $\sigma$ -орбитали, которые одновременно

удовлетворяют следующим условиям: (1) располагаются энергетически выше всех заполненных  $\pi$ -орбиталей, либо среди них и (2) локализованы преимущественно на тех атомах, для которых химические соображения предполагают наличие неподеленных пар электронов (одной или нескольких). Число  $n$ -орбиталей, как правило, должно соответствовать числу неподеленных пар в молекуле. Если в молекуле нет неподеленных пар, то не должно быть и  $n$ -орбиталей.

Классификация орбиталей на  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $n$ -орбитали исключительно важна на стадии интерпретации результатов расчетов.  $\pi$ -орбитали – это те орбитали, переходами между которыми в значительной мере обусловлены спектры поглощения и испускания в видимой и УФ областях. С  $n$ -орбиталями связаны такие важнейшие химические свойства молекул, как способность образовывать водородные связи, участвовать в реакциях кислотно-основного равновесия и образовывать координационные связи с атомами или ионами металлов. Кроме того, у молекул при наличии  $n$ -орбиталей могут иметься  $n \rightarrow \pi$ -переходы, имеющие ряд специфических проявлений в спектрах электронных переходов молекул, по которым можно судить о состоянии этих орбиталей.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Каким образом обобщенная (с перекрыванием) задача на СЗ/СФ сводится к обычной?
2. По какому критерию в случае плоских систем МЛ классифицируются на  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали?
3. Что такое  $n$ -орбитали в случае плоских систем?

## 10. Недостатки метода ХФ. Корреляционная энергия

Если использовать величины и операторы в представлении МО, т.е. использовать в качестве базисных функций не АО, а МО, то ХФ энергия выражается следующим образом [2-16]:

$$E_{HF} = \sum_i^{occ.} 2\varepsilon_i - \sum_{\substack{i,j \\ i \leq j}}^{occ.} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (10.1)$$

где

$$J_{ij} = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu i} C_{\nu j} J_{\mu\nu}, \quad K_{ij} = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu i} C_{\nu j} K_{\mu\nu}. \quad (10.2)$$

В силу физической природы приближения ХФ никак не учитываются корреляции электронов. В том, что эти корреляции реально имеют место, нетрудно убедиться уже хотя бы на примере системы с двумя электронами, как у атома гелия, например. Ясно, что как бы ни происходило движение электронов, из за электростатического отталкивания между ними они будут “стараться находиться” все время по противоположные стороны от ядра. Никаким усредненным пространственным зарядом, естественно, это не описывается. Это приводит к тому, что энергия системы оказывается всегда ниже, чем в том случае, если бы движение электронов было не скоррелированным. Вклад корреляций в полную энергию называется корреляционной энергией, которая определяется соотношением

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}. \quad (10.3)$$

При данном определении всегда  $E_{corr} < 0$ . Сама по себе ошибка, возможно, и невелика (единицы %). Тем не менее, она приводит к ошибке в геометрии не менее, чем 0.01 Å (для длин связей) и не менее 1° (для валентных углов), 10% для колебательных частот. Хуже дело, когда нужно знать разницу между энергиями различных состояний. Это бывает, когда:

- (1) исследуются механизмы химических реакций, особенно существенно, если меняется число электронных пар;
- (2) исследуются энергии и интенсивности электронных переходов.

В этих случаях вклад корреляций может быть того же порядка, что и исследуемая величина. Наконец, есть специфические случаи, когда вклад корреляций особенно велик.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое корреляционная энергия?

## 11. Метод КВ. Полное КВ. Правило Слэтера-Кондона

Как проще всего выйти за пределы приближения ХФ? Рассмотрим еще раз, какие многоэлектронные ВФ могут быть составлены из полученных в результате решения ХФ задачи МО. Будем рассматривать пока только случай замкнутых оболочек.

$$\Phi_0 = |\varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_m^2|$$

$${}^1\Phi_i^a = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1^2 \dots \varphi_i \bar{\varphi}_a \dots \varphi_m^2| - |\varphi_1^2 \dots \bar{\varphi}_a \varphi_i \dots \varphi_m^2|)$$

${}^1\Phi_{ij}^{ab}$  = аналогичная(ые) комбинация для двукратного возбуждения ( $i, j \rightarrow a, b$ ) при  $i \leq j$  и  $a \leq b$ .

${}^1\Phi_{ijk}^{abc}$  = аналогичная(ые) комбинация для трехкратного возбуждения ( $i, j, k \rightarrow a, b, c$ ).

Можно попытаться искать решение точного уравнения Шредингера в виде:

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{i, j \\ i \leq j}} \sum_{\substack{a, b \\ a \leq b}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{\substack{i, j, k \\ i \leq j \leq k}} \sum_{\substack{a, b, c \\ a \leq b \leq c}} C_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (11.1)$$

Фактически совокупность всех функций типа  $\Phi_0$ ,  $\Phi_i^a$ ,  $\Phi_{ij}^{ab}$ ,  $\Phi_{ijk}^{abc}$  образует базис (вообще говоря, ортогональный). Удобно последнее выражение переписать в виде  $\Psi = \sum_I C_I \Phi_I$ , где индекс  $I$  сквозным образом нумерует все возможные комбинации индексов в  $\binom{a}{i}$ ,  $\binom{ab}{ij}$ ,  $\binom{abc}{ijk}$ , и т.п.

В базисе  $\{\Phi_I\}$  можно решать уравнение Шредингера:

$$H\vec{C} = E\vec{C}. \quad (11.2)$$

Решение с наименьшим собственным значением (т.е. энергией) даст основное состояние, решения с более высокими энергиями даст возбужденные состояния. Такой метод, в котором после решения задачи ХФ решается уравнение Шредингера в базисе возбужденных конфигураций, составленных из ХФ МО, называется методом конфигурационного взаимодействия (КВ). Если при этом учитываются все возможные возбуждения всех типов и любой кратности, то такой метод называется методом полного КВ. На первый взгляд кажется, что основная проблема здесь состоит в том, как вычислять матричные элементы  $H_{IJ}$ .

$$H_{IJ} = \int \Phi_I^* \hat{H} \Phi_J d\tau = \int \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{H} \Phi_{klm\dots}^{cde\dots} d\tau, \quad (11.3)$$

т.е. матричные элементы между слэтеровскими детерминантами. На самом деле, вычисление этих матричных элементов не составляет больших трудностей, т.к. существует правило Слэтера-Кондона, позволяющее вычислять любые такие матричные элементы, выражая их через матричные элементы между МО [2].

*Правило Слэтера-Кондона.* Пусть оператор состоит из двух слагаемых одноэлектронной части и двухэлектронной части:

$$f^{(1)} = \sum_i f_i^{(1)} \quad f^{(2)} = \sum_{ij} f_{ij}^{(2)}. \quad (11.4)$$

1) Если  $\Phi_1 = \Phi_2$ , то

$$\begin{aligned} \int \Phi_1^* f^{(1)} \Phi_1 d\tau &= \sum_{i=1}^m \int \varphi_i^* f^{(i)} \varphi_i d\tau_i \\ \int \Phi_1^* f^{(2)} \Phi_1 d\tau &= \sum_{i>j}^m (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) = \\ &= \sum_{i>j}^m \left( \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) f^{(2)} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 - \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) f^{(2)} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right) \end{aligned} \quad (11.5)$$

2) Если  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  отличаются друг от друга на 1 МО:  $\varphi_n \in \Phi_1$   $\varphi_p \in \Phi_2$ , то

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | f^{(1)} | \Phi_2 \rangle &= \int \varphi_n^* f^{(1)} \varphi_p d\tau \\ \langle \Phi_1 | f^{(2)} | \Phi_2 \rangle &= \sum_{i=1}^m (\langle ni | pi \rangle - \langle ni | ip \rangle) \end{aligned} \quad (11.6)$$

3) Если  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  отличаются друг от друга на 2 МО:  $\varphi_n, \varphi_k \in \Phi_1$   $\varphi_p, \varphi_q \in \Phi_2$ , то

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | f^{(1)} | \Phi_2 \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_1 | f^{(2)} | \Phi_2 \rangle &= \langle nk | pq \rangle - \langle nk | qp \rangle \end{aligned} \quad (11.7)$$

Важно, что гамильтониан здесь является не более, чем двухэлектронный оператор. Тогда, согласно правилу Слэтера-Кондона, матричные элементы между детерминантами, отличающимися тремя и более функциями, равны нулю. Поэтому в матрице КВ полного КВ много нулевых элементов. Еще один важный случай нулевых элементов – матричные элементы между детерминантом основного состояния и любым однократным возбуждением:

$$\int \Phi_0^* H \Phi_i^a = 0. \quad (11.8)$$

Это равенство получило название теоремы Бриллюэна. Оно справедливо, если детерминанты построены именно на решениях ХФ задачи. (Фактически оно эквивалентно формулировке ХФ задачи, и из него можно вывести уравнения ХФ). Отсюда следует также:  $C_i^a = 0$  в (11.1) для основного состояния. Не работает теорема Бриллюэна в случае открытых оболочек. Учитывая сказанное, вычисление матричных элементов не составляет проблемы. Единственная сложность – то, что их очень много, порядка  $N!$ , если  $N$  – число базисных функций ХФ задачи. Про такие задачи говорят, что это проблема – NP-hard (Non Polynomial hard), т.е. их трудоемкость не описывается полиномом никакой степени  $N$ . Значит она может быть практически решена только для очень небольших систем. Тем не менее, существенно, что данное решение является точным (в рамках данного базиса АО). В тех случаях, когда решение получить возможно, оно позволяет получить  $E_{exact}$  и корреляционную энергию  $E_{corr}$ .

### Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит метод конфигурационного взаимодействия?
2. В чем состоит теорема Бриллюэна?
3. По какой причине метод полного КВ не получил широкого распространения?

## **12. Основные характеристики, применяемые для оценки методов учета корреляций**

Учитывая недостатки полного КВ, существует много подходов, позволяющих выйти за пределы ХФ и учесть электронные корреляции. Для того, чтобы иметь возможность сопоставлять их между собой, рассмотрим ряд критериев, по которым их можно характеризовать.

1. Трудоемкость метода характеризуется «функцией сложности» (complexity function или cost scaling). Например, « $O(N^5)$ » означает, что требуемое число математических действий  $\sim N^5$ .  $N$  обычно обозначает число базисных функций.
2. Вариационность метода означает, что метод основан на вариационном принципе. Это бывает так, если он фактически основан на решении уравнения Шредингера и его неточность связана только лишь с неполнотой базиса, или при выводе формул непосредственно использовался вариационный принцип. Например, вариационным является метод ХФ. Вариационность является полезным свойством, т.к. она позволяет непосредственно сравнивать между собой решения одной и той же задачи, полученные с использованием разных приближений или в разных базисах.
3. Размерная состоятельность (size consistency). Если система состоит из, например, двух частей и ее энергия, рассчитанная каким-либо методом, в пределе ослабления взаимодействия между частями стремится к сумме энергий частей, то говорят, что метод является размерно-состоятельным. Иначе говоря, энергия системы, состоящей из невзаимодействующих частей, равна сумме энергий этих частей (изолированных). Размерная состоятельность считается также очень ценным свойством, т.е., если она не соблюдается, то возникают очень серьезные трудности при определении, например, энергий взаимодействия, что может приводить к серьезным ошибкам при исследовании механизмов химических реакций. В последнее время появилась тенденция рассматривать размерную состоятельность как более ценное свойство, чем вариационность.

Методы ХФ и полного КВ являются вариационными и размерно-состоятельными. Трудоемкость метода ХФ равна  $O(N^4)$ , а метода полного КВ –  $O(NP)$ .

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Что такое «размерная состоятельность» (size consistency) метода?

### 13. Приближенные методы учета корреляций

Здесь существуют три основных подхода [3-16]. Первый в той или иной мере основан на идеологии КВ, когда многоэлектронная ВФ строится из МО, полученных как решения ХФ задачи. Второй основан на подходе многоконфигурационного самосогласованного поля (подробнее будет рассмотрен далее). Наконец, теория функционала плотности – это тоже один из подходов к решению задачи приближенного учета электронных корреляций. Начнем с первой группы подходов, т.е. с рассмотрения аналогов метода КВ.

#### 13.1 Теория возмущений Мёллера-Плессета

Начнем обзор методов учета корреляций с простейшего из них – на основе теории возмущений. Теория возмущений применима, когда гамильтониан может быть записан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V . \quad (13.1)$$

Условием применимости теории является (1) малость второго члена и (2) отсутствие вырождения. В этом случае возможно приближение для  $n$ -го СЗ и СФ гамильтониана:

$$\begin{aligned} E_n &\approx E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ \Psi_n &\approx \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \end{aligned} , \quad (13.2)$$

где

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad \Psi_n^{(1)} = \sum_{\mu \neq n} \left( \frac{\langle \Psi_\mu^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_\mu^{(0)}} \right) \Psi_\mu^{(0)} . \quad (13.3)$$

Для второго порядка

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(1)} \rangle \\ \Psi_n^{(2)} &= \sum_{v \neq n} \frac{\left[ \sum_{\mu \neq n} C_{n,\mu}^{(1)} \langle \Psi_\mu^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \right] - C_{n,v}^{(1)} E_n^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_v^{(0)}} \Psi_\mu^{(0)} , \end{aligned} \quad (13.4)$$

где

$$C_{n,v}^{(1)} = \frac{\langle \Psi_v^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_v^{(0)}} .$$

Можно ли учитывать отталкивание электронов как возмущение? Нет, его вклад отнюдь не мал. Однако как возмущение можно учитывать разность электронного отталкивания и того, как оно учтено методом ХФ. Это означает:

$$\hat{H}_0 = \sum_i F_i = \sum_i \left[ H^{(C)}(i) + \sum_p \left( \hat{J}_p(i) - \hat{K}_p(i) \right) \right] \quad (13.5)$$

(суммирование по  $p$  – по спин-орбиталям, а не по орбиталям);

$$V = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \sum_p \left( \hat{J}_p(i) - \hat{K}_p(i) \right) . \quad (13.6)$$

Вычисляя строго по общим формулам, получаем:

$$\begin{aligned}
 E_0^{(0)} &= \sum_b^{occ.} \varepsilon_b \\
 E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= E_{HF} \\
 E_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{ijab \\ i < j \\ a < b}} \frac{[(ia | jb) - (ib | ja)]^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}.
 \end{aligned} \tag{13.7}$$

Функция сложности:  $O(N^{n+3})$ , в частности, для mp2:  $O(N^5)$ . В силу этого, теория для порядка, большего 2, обычно не применяется, так как она становится по трудоемкости сопоставима с CC или QCI, давая при этом заведомо худшие результаты. Она также заведомо неприменима в случае вырожденных состояний. Размерная состоятельность соблюдается, а вариационный принцип – нет.

### 13.2. КВ с учетом одно- или одно- и двукратных возбуждений (CIS, CISD)

Прежде, чем рассматривать конкретные варианты реализации метода КВ и их особенности, несколько слов о базисе КВ. Выше предполагалось, что базис КВ состоит из конфигурационных функций. Однако, когда рассматривается высокая кратность возбуждения (3 или больше), формулы, по которым нужно строить чистые спиновые состояния, становятся очень сложными. Поэтому есть тенденция решать задачу КВ прямо в однодетерминантном базисе. Это дает преимущества в более простых алгоритмах. По существу, алгоритм сводится к реализации правила Слэтера-Кондона. Результат не должен зависеть от того, конфигурационный или детерминантный базис используется. Но размерность детерминантного базиса при той же кратности возбуждения больше, так как в качестве решения получаются все спиновые состояния, которые могут быть построены в этом базисе. Остается только определить для каждого состояния значение его спина (они обычно вычисляются) и выбрать из них те, которые нам нужны. С точки зрения пользователя может быть некоторая разница, и поэтому пользователь должен представлять себе различие между этими типами базисов.

Итак, если реализуется полное КВ, то базис КВ, включающий все возможные возбуждения, может быть столь велик, что решение задачи оказывается невозможно. В этих случаях один из подходов состоит в усечении базиса КВ по тому или иному правилу. Наиболее простой и естественный алгоритм усечения – ограничение кратности возбуждений. Такие варианты метода КВ получили очень широкое распространение. Обычно применяют варианты CIS и CISD, т.е., соответственно, КВ с учетом всех однократных возбуждений и всех однократных плюс всех двукратных:

$$\Psi_{CIS} = C_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Phi_i^a, \tag{13.8}$$

$$\Psi_{CISD} = C_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{i,j \\ i \leq j}} \sum_{\substack{a,b \\ a \leq b}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} . \quad (13.9)$$

Метод CIS применяется только для расчета энергий возбужденных состояний, так как он не дает никакой поправки к основному состоянию, в силу теоремы Бриллюэна. Трудоемкость метода CISD:  $O(N^6)$ . Оба метода - вариационные, но размерной состоятельностью не обладают. Чтобы убедиться в этом, можно рассмотреть, например, систему из двух одинаковых многоатомных атомов. Если мы рассматриваем каждый из атомов по отдельности с точностью вплоть до двухкратных возбуждений, то при рассмотрении объединенной системы с тем же уровнем приближения придется включать также четырехкратные возбуждения некоторых типов. Могут быть модификации методов, в которых берутся в расчет не все заполненные и вакантные МО, а некоторые подмножества тех и других. Значительную трудность составляет решение задачи на СЗ/СВ, так как размерность системы может составлять  $10^4$  и более. Для этой цели применяются специальные итерационные алгоритмы, некоторые из которых изначально были разработаны именно для решения задач типа КВ, а потом стали использоваться в других сферах.

Имеются модификации данных методов, обозначаемые обычно как CIS(D) и CISD(T). В этих методах результат, полученный методами CIS и, соответственно, CISD, улучшается путем применения теории возмущений с включением соответственно двух- и трехкратных возбуждений. CIS(D) менее трудоемок, чем CISD.

Для того, чтобы исправить размерную состоятельность, в случае метода CISD может быть применена поправка Дэвидсона, исправляющая значение корреляционной энергии:

$$E_{corr} = E_{corr(CISD)} + (1 - C_0^2) E_{corr(CISD)} , \quad (13.10)$$

где  $C_0^2$  - коэффициент при детерминанте основного состояния (13.9).

После введения этой поправки метод становится размерно-состоятельным, но перестает быть вариационным.

### 13.3. CAS-CI и RAS-CI

Это не что иное, как просто другой способ усечения полного базиса КВ. CAS (Complete Active Space) — это некоторое число высших заполненных МО и некоторое число низших вакантных МО, между которыми учитываются все возбуждения любой кратности, как в полном КВ. Возбуждения же, учитывающие другие МО, никак не рассматриваются. RAS (Restricted Active Space) – это тоже некоторое число высших заполненных МО и некоторое число низших вакантных МО, между которыми учитываются не все возбуждения, а ограниченный некоторым образом их набор. Принцип ограничения может быть различным. Поскольку это тоже усеченное КВ, оба метода - вариационные, но размерной состоятельностью не обладают.

Заканчивая рассмотрение усеченных вариантов КВ, обратим внимание на достоинства метода КВ. Метод не предполагает малость каких-либо взаимодействий. Конфигурация основного состояния входит равноправно со всеми остальными, т.е. вовсе не предполагается, что ее вклад является доминирующим. Наконец, метод свободно применим, если имеются вырожденные состояния. Единственное, о чем нужно в этом случае позаботиться, так это о том, чтобы все компоненты вырожденных состояний попали (или не попали) в базис КВ. Иначе может иметь место нарушение симметрии, т.е. для симметричной системы может быть получено несимметричное решение. Позаботиться об этом должен пользователь, так как ни одна из существующих программ не предусматривает исправления подобных ошибок при подготовке данных.

### 13.4. Квадратичное КВ

Эту группу методов мы только упоминаем. Квадратичное КВ перед обычным КВ имеет некоторые вычислительные преимущества. В отличие от обычного КВ, данный метод невариационный, но обладает размерной состоятельностью. Сложность: QCISD:  $O(N^6)$ , QCISD(T):  $O(N^7)$ . Реализован в некоторых программах.

### 13.5. Метод случайных фаз

Метод случайных фаз (Random Phase Approximation, RPA), с точки зрения формализма это тоже разновидность КВ - но при выводе формул используются совершенно другие представления. Рассматривается реакция квантовомеханической системы на периодическое возмущение. При этом используется зависящий от времени формализм, т.е. уравнение Шредингера, зависящее от времени. Поэтому данный метод иногда называют "Time Dependent Hartree-Fock method" (TDHF). В ходе вычисления метод выходит на решение задачи на СЗ/СВ для матрицы, очень похожей на ту, что в методе CIS, только вдвое большего размера и несимметричной (хотя и положительно-определенной). Есть несколько более грубое приближение (Tamm-Dankoff Approximation), TDA, в котором все несимметричные части выбрасываются, и задача становится полностью эквивалентной CIS. Все, что относилось к CIS с точки зрения характеристик метода, относится и к TDA. Данный метод получил широкое распространение в комбинации с методами DFT, о которых речь пойдет позже, поскольку там это пока единственный метод, позволяющий получать информацию о свойствах возбужденных состояний.

### 13.6. Теория связанных кластеров (Coupled Cluster Theory), CC

Наиболее распространена разновидность CCSD. В этом случае решение ищется в виде

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{i,j \\ i \leq j}} \sum_{\substack{a,b \\ a \leq b}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{ab} \sum_{ij} C_i^a C_j^b \Phi_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a,b \\ a \leq b}} \sum_{\substack{c,d \\ c \leq d}} \sum_{\substack{i,j \\ i \leq j}} \sum_{\substack{k,l \\ k \leq l}} C_{ij}^{ab} C_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd} \quad (13.11)$$

Если не вдаваться в подробности о физической картине, лежащей в основе метода, то можно сказать, что от обычного КВ он отличается тем, что включение какого-то одного возбуждения тянет за собой еще дополнительные члены с тем же и с более высокими возбуждениями. Коэффициенты “С” определяются не как в обычном КВ, а путем решения специальной системы нелинейных уравнений итерационным методом. Метод дает во всех случаях значительно лучшие результаты, чем обычное КВ той же кратности возбуждения. Метод размерно-состоятельный, но не вариационный. Сложность: CCSDT  $\sim O(N^8)$ , CCSD(T)  $\sim O(N^7)$ , CCSD  $\sim O(N^6)$ .

### 13.7. Многоконфигурационное самосогласованное поле: MC-SCF, CAS-SCF, RAS-SCF

Теперь мы рассмотрим группу методов, основанных на многоконфигурационном самосогласованном поле, MC-SCF. Уравнения ХФ получались путем минимизации энергии  $E = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ , где  $\Phi_0$  бралось в виде ОДНОГО детерминанта, составленного из функций:  $\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}$ . Минимизация осуществлялась путем варьирования коэффициентов  $C_{\mu i}$ . Но мы можем взять ВФ. и в виде не одного, а линейной комбинации детерминантов:  $\Psi_0 = C_{00}^{(C)} \Phi_0 + \sum_I C_{0I}^{(C)} \Phi_I$ , где  $I$  обозначает совокупность индексов, определяющих возбуждение:  $I = \begin{pmatrix} abc\dots \\ ijk\dots \end{pmatrix}$ , и минимизировать  $E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ , варьируя как  $C_{\mu i}$ , так и  $C_{0I}^{(C)}$ . Такая схема несколько сложнее, чем обычный метод ХФ, но, тем не менее, она разработана и реализована в ряде программ. В результате осуществления этой процедуры мы получаем как  $C_{\mu i}$ , так и  $C_{0I}^{(C)}$ . Реально делается так: выбирают некоторое активное пространство, как в методе КВ, и включают в рассмотрение либо все возбуждения в нем (CAS), либо с ограничением (RAS). Методы типа CAS-SCF или RAS-SCF являются едва ли не самыми сложными среди квантовохимических методов. Существенно, что мы можем оптимизировать таким способом не только основное, но и какое-то заданное (номером) возбужденное состояние. Но делается это путем отдельного расчета.

### **13.8. Многобазовое конфигурационное взаимодействие: MR-CI и CASPT2**

В методах CAS-SCF (RAS-SCF) обычно используется относительно небольшое число конфигураций по чисто вычислительным причинам. Поэтому данный метод не позволяет учесть все виды корреляций. Остается еще значительный вклад так называемых динамических корреляций, которые невозможно учесть иначе, нежели путем учета достаточно большого числа взаимодействующих конфигураций. Поэтому, как и в случае метода ХФ, после завершения процесса самосогласования проводится процедура КВ в базисе конфигураций, построенных на тех МО, которые были получены в результате CAS-SCF (RAS-SCF). Однако, поскольку теперь базовых конфигураций не одна, а много, отбор конфигураций для КВ производится несколько иначе. Берут, например, все однократные возбуждения от всех базовых конфигураций или все двукратные возбуждения от всех базовых конфигураций и т.п. Такой подход получил название многобазового КВ (MultiReference CI), MR-CI. Метод чрезвычайно трудоемок и может быть применен только для весьма малых молекул. Однако был разработан его аналог, в котором вместо КВ используется теория возмущений типа Мёллера-Плессета 2-го порядка. Отличие от стандартного варианта состоит в том, что в качестве нулевого приближения используется многоконфигурационная функция. Этот метод получил название CASPT2.

#### **Вопросы для самоконтроля**

1. Что является оператором возмущения в теории возмущений Мёллера-Плессета?
2. Какие наиболее распространенные варианты методов ограниченного КВ существуют?

## **14. Классификация методов квантовой химии и понятие о полуэмпирических методах**

В принципе можно говорить о 4 группах методов [3-16]: (1) молекулярно-механические (ММ), (2) полуэмпирические, (3) неэмпирические (ab-initio) и (4) методы, основанные на теории функционала плотности (DFT). Строго говоря, молекулярно-механические методы не имеют отношения к квантовой химии, так как они не основаны на решении уравнения Шредингера. Там движение ядер рассматривается чисто классически, а от электронов остается только потенциал межъядерного взаимодействия, который и несет в себе всю химическую нагрузку. Мы методы ММ рассматривать вообще не будем, но немного будем их касаться на практических занятиях исключительно как потребители.

### **14.1. Неэмпирические методы**

Ab-initio: «с начала» означает, что они не содержат никаких предположений. В принципе, это то, что мы до сих пор рассматривали, так как нет никаких дополнительных допущений и приближений. Различные расчеты или различные реализации (программы) могут иметь отличия друг от друга: (а) в базисных наборах, (б) в уровне приближения - только ХФ, МРn, КВ и т.п. (в) типом решаемых задач. Есть также различия, которые, скорее, относятся к реализации: (а) как формируется исходное приближение, (б) вычисляется ли интеграл только 1 раз или на каждой итерации (“Direct”), (в) применяется ли улучшение (ускорение) сходимости процесса ХФ.

Благодаря строгому подходу и универсальности, в принципе, эти методы позволяют вычислить любую физическую величину, которую вообще возможно вычислить квантовомеханически. В данном курсе мы рассматриваем только то, что уже вошло в стандартные программные пакеты.

### **14.2. Полуэмпирические методы**

Общие особенности: (а) остовные орбитали исключаются, (б) базисные функции – STO (точнее, ортогонализированные STO), (в) интегралы: точно считаются только интегралы перекрывания, остальные – либо используются табличные данные, подогнанные полуэмпирически, либо аппроксимируются, либо вычисляются с помощью интерполяционных формул. Сложность задачи самосогласования:  $\sim O(N^3)$ , и то за счет задачи на СЗ/СВ. Если после задачи самосогласования решается задача КВ (CIS), то трудоемкость последней  $\sim O(N^4)$ , хотя большие базисы КВ используются редко.

А. Пи-электронные методы - это методы, основанные на пи-электронном приближении. Остовом считаются все АО, кроме пи-электронов. Рассматриваются только плоские сопряженные системы. Основной метод – Паризера-Парра-Попла (ППП) (PPP).

Б. Всевалентные методы. Сейчас это исключительно методы, основанные на схеме INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap). Никакой задаваемой информации о валентном состоянии атомов нет. Оно получается в результате

расчетов. Основные особенности могут быть прослежены на несколько более простой схеме CNDO (complete Neglect of Differential Overlap):

В общей формуле  $F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{(C)} + \sum_{\lambda\sigma} [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)]$  полагаем все интегралы типа  $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ , равными 0 кроме интегралов  $(\mu\mu | \lambda\lambda) = \gamma_{\mu\lambda}$  (двухцентровые интегралы). Гамильтониан записывается так:

$$F_{\mu\nu} = \begin{cases} \mu = \nu (\mu \in a) & \frac{I_a + A_a}{2} - \sum_b Z_b \left( \sum_{\lambda \in b} \gamma_{\mu\lambda} \right) + \gamma_{\mu\mu} + \sum_b 2 \left( \sum_{\lambda \in b} \gamma_{\mu\lambda} P_{\lambda\lambda} \right) - \gamma_{\mu\mu} P_{\mu\mu}, \\ \mu \neq \nu & -\beta_{\mu\nu} - P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \end{cases}, \quad (14.1)$$

где

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^u C_{\mu i} C_{\nu i}, \quad (14.2)$$

$\frac{I_a + A_a}{2}$  берется из атомных констант,  $\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 \cdot S_{\mu\nu}$ , причем  $\beta_{AB}^0$  - рассматривается как чисто эмпирический параметр,  $\gamma_{\lambda\lambda}$  берется из атомных констант, а  $\gamma_{\lambda\mu}$  считается по интерполяционной формуле.

Схема INDO отличается от данной только лишь тем, что не пренебрегают интегралами типа  $(\lambda\mu | \lambda\mu)$ , если  $\lambda$  и  $\mu$  находятся на 1 центре.

Существуют разные системы параметров, различающиеся между собой как сферой применения, так и иногда особенностями формализма.

CNDO/2	CNDO/S	MINDO/3
INDO/2	ZINDO/1	MNDO
	ZINDO/S	AM1
		PM3.

Системы параметров, указанные в 1-м столбце, претендовали на некоторую универсальность, но к настоящему времени полностью вышли из употребления. Из числа перечисленных во 2-м столбце две системы параметров, CNDO/S и ZINDO/S, были специально разработаны для применения в спектроскопии и сыграли значительную роль для правильного понимания происхождения электронных спектров сложных органических молекул. Метод ZINDO/S, хотя и ограниченно, но используется до сегодняшнего дня, так как позволяет производить расчеты для сложных комплексов переходных металлов. Методы, перечисленные в последнем столбце, предназначены для расчета теплот образования и равновесных геометрий молекул. Три последних сохранили свое значение до сегодняшнего дня.

В. Особенности применения полуэмпирических методов. В связи с успехами ab-initio и DFT сфера применения полуэмпирических методов сузилась, но пока еще не до нуля. Рассмотрим те сферы и задачи, где их применение пока еще полезно.

- 1) Спектроскопия и возбужденные состояния. Возбужденные состояния молекул плохо описываются *ab-initio*, а подходы, основанные на DFT пока еще недостаточно разработаны. Полуэмпирические методы обеспечивают точность вычисления энергий возбуждения  $\sim 0.5$  эВ и позволяют давать классификацию электронных переходов, разбиение переходов на группы, хорошо описывает закономерности в рядах родственных соединений. Возможна интерпретация спектров сложных соединений с переходными металлами. Как-то описывает межмолекулярные взаимодействия. Однако все методы неуниверсальны. В применении к любому новому классу соединений нет гарантии успеха. Иногда может потребоваться репараметризация. Разработаны схемы КВ с учетом одно- и двукратных возбуждений. Используют, как правило, ограниченное КВ. Легко вычисляются моменты переходов и силы осцилляторов.
- 2) Оптимизация геометрии, теплоты образования, колебательные частоты. Наиболее продвинутый метод – РМЗ. Пока полуэмпирические методы – это единственная группа квантовохимических методов, позволяющая работать с системами с числом атомов до нескольких тысяч. Они применимы к несложным белкам, где создают альтернативу ММ методам. Данные методы имеют следующие недостатки.
  - А) Методы плохо работают, когда на одном атоме имеется две неподеленные пары.
  - Б) Методы не позволяют описать Н-связь.
  - В) Значения колебательных частот имеют тенденцию к завышению. Требуется процедура масштабирования.
  - Г) Нет систематических методов учета корреляций. Частично это учитывается за счет параметризации.
  - Д) Есть тенденция к сильному завышению потенциальных барьеров и эффектов взаимодействия валентно не связанных атомов.

В силу перечисленных недостатков из данной сферы применения полуэмпирические методы вытесняются методами DFT. Остается еще круг задач, связанных с определением геометрии в процессе подготовки данных для проведения расчетов более сложными методами, когда начинают с простых методов типа ММ и переходят от них к более сложным. Но и здесь теперь есть тенденция обходиться без полуэмпирических методов.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. В чем основные различия между полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии?

## 15. Теория функционала плотности

### 15.1. Матрицы плотности в координатном представлении

Будем рассматривать многоэлектронную систему, характеризуемую ВФ:  $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  [17-19]. Имеется вариационный принцип, который, в принципе, позволяет получить правильную ВФ основного состояния:

$$\begin{aligned} E_0 &= \min \int \Psi^* H \Psi d\tau \\ \int \Psi^* \Psi d\tau &= 1 \end{aligned} \quad (15.1)$$

Но ВФ у нас – функция  $3n$  координат, и ее варьировать трудно. Интуитивно кажется, что такое описание системы является избыточным. Встает вопрос: можно ли описывать систему функцией меньшего числа переменных? Рассмотрим величину, которая называется матрицей плотности. Мы уже имели с ней дело, но в представлении АО. Сейчас рассмотрим определения матрицы плотности в координатном представлении.

Одночастичная матрица плотности:

$$\rho_1(\vec{r}'_1, \vec{r}_1) = n \int \Psi^*(\vec{r}'_1, \sigma_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, x_2, x_3, \dots, x_n) d\sigma_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (15.2)$$

Диагональные элементы:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}, \vec{r}). \quad (15.4)$$

Величину  $\rho(\vec{r})$  называют функцией плотности, или просто плотностью.

Однако очень соблазнительно не решать одноэлектронную задачу, а решать сразу задачу для суммарной электронной плотности. По сути дела, именно эта идея и лежит в основе теории функционала плотности.

### 15.2. 1-я и 2-я теоремы Хохенберга-Кона

Рассмотрим многоэлектронный гамильтониан следующего вида:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (15.6)$$

Данный гамильтониан – несколько более общий, нежели обычный гамильтониан для многоэлектронной молекулы, и переходит в него при  $v(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|}$ . Вся специфика молекулы определяется потенциалом  $v(\vec{r})$ . Если задан потенциал  $v(\vec{r})$ , то гамильтониан полностью задан, может быть решено уравнение Шредингера с этим гамильтонианом, т.е. и в этом случае оказывается известна многоэлектронная ВФ и, следовательно, плотность  $\rho(\vec{r})$ . Оказывается, соответствие между потенциалом  $v(\vec{r})$  и плотностью  $\rho(\vec{r})$  является взаимным. 1-я теорема Хохенберга-Кона гласит: “Если основное состояние не вырождено, то внешний потенциал  $v(\vec{r})$  полностью (с точностью до аддитивной постоянной) определяется функцией электронной плотности  $\rho(\vec{r})$ .” Есть также обобщение теоремы на вырожденное основное состояние. Фактически эта теорема означает,

что описание системы с помощью функции плотности является столь же полным, как и описание многоэлектронной ВФ. Но плотность – функция всего лишь 3 координат!

Доказательство нам придется рассмотреть, поскольку оно имеет несколько более общее значение, нежели применительно к данной конкретной теореме. Предположим, что некоторой плотности  $\rho(\vec{r})$  соответствуют два различных потенциала  $v_1(\vec{r})$  и  $v_2(\vec{r})$ . Но это означает, что есть два различных гамильтониана  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  и две разных ВФ  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  при одной и той же плотности. Запишем вариационный принцип для гамильтониана  $\hat{H}_1$ , используя в качестве пробной ВФ  $\Psi_2$ . Учитывая, что основное состояние не вырождено (в случае вырожденного состояния было бы не строгое равенство), имеем:  $E_1^0 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = E_2^0 + \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r}$ . Но аналогичным образом мы можем записать вариационный принцип для  $\hat{H}_2$ , используя пробную функцию  $\Psi_1$ . Это дает:  $E_2^0 < E_1^0 - \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r}$ . Складывая эти два неравенства, получаем противоречие:  $E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0$ . Следовательно, не может быть двух потенциалов, определяемых одной и той же плотностью, т.е. потенциал  $v(\vec{r})$  полностью определяется плотностью  $\rho(\vec{r})$ . Есть обобщение теоремы на случай вырожденных состояний. Это означает, что энергия является функционалом по отношению к функции плотности  $E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ .

Кроме того, каждое из трех слагаемых также является функционалом по отношению к функции плотности. Т.е. если нам известна только функция плотности и больше ничего, то должен существовать способ, алгоритм, позволяющий по ней вычислить энергию. Беда в том, что точный вид ни  $T[\rho]$ , ни  $V_{ee}[\rho]$  нам не известен. Но принципиальная возможность и путь, как это, в принципе, можно было бы сделать, следует из 2-й теоремы Хохенберга – Кона: “Для любой испытываемой функции плотности  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , такой, что  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = n$ , имеем  $E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$ ”. Фактически это не что иное, как вариационный принцип для функции плотности. Доказательство простое. Согласно 1-й теореме Хохенберга – Кона, пробная плотность  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  определяет свой собственный потенциал  $\tilde{v}(\vec{r})$ , гамильтониан  $\tilde{H}$  и ВФ  $\tilde{\Psi}$ :  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \Rightarrow \tilde{v}(\vec{r}) \Rightarrow \tilde{H} \Rightarrow \tilde{\Psi}$ . Последняя может быть использована в качестве пробной ВФ для задачи с потенциалом  $v(\vec{r})$ :  $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho]$ , что требовалось доказать.

Требуются 2 условия: (1) невырожденность основного состояния и (2) плотность была  $v$ -представима ( $v$ -representable).  $v$ -представимость означает, что плотность получена от ВФ., которая, в свою очередь, является СФ гамильтониана, который может быть записан в виде (15.6) с каким-то  $v$ . Иначе

говоря, реально варьируется не  $\rho$ , а  $v$ . Как это требование  $v$ -представимости выразить в терминах  $\rho$  - никто не знает. Однако в настоящее время это требование ослаблено до требования  $N$ -представимости. Функция плотности называется  $N$ -представимой, если она может быть получена из какой-либо антисимметричной ВФ. Ограничение в отношении невырожденности основного состояния теперь тоже снимается.

### 15.3. Теория Кона-Шэма

Теория Кона – Шэма (KS, КШ) призвана дать способ вычисления функции плотности для любой молекулярной системы. Помимо 1-й и 2-й теорем Хохенберга-Кона, делается еще одно допущение. Пусть для системы с потенциалом  $v(\vec{r})$  плотность равна  $\rho(\vec{r})$ . Допущение состоит в том, что для любой реальной системы с потенциалом  $v(\vec{r})$  и плотностью  $\rho(\vec{r})$  существует такая воображаемая “невзаимодействующая” система (т.е. система, в которой отсутствует межэлектронное взаимодействие), электронная плотность  $\rho_s(\vec{r})$  которой в точности равна точной электронной плотности реальной системы  $\rho(\vec{r})$ . Невзаимодействующей системой мы называем систему с гамильтонианом

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v_s(\vec{r}_i). \quad (15.7)$$

Для такой системы точное решение многоэлектронного уравнения Шредингера представляется слэтеровским детерминантом  $\Phi(r)$  (4.2), состоящим из одноэлектронных орбиталей  $\varphi(\vec{r})$ , а плотность выражается как

$$\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (15.8)$$

При условии, что одночастичный потенциал  $v_s(\vec{r})$  существует, одноэлектронные орбитали получаются как решение одночастичного уравнения Шредингера

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}). \quad (15.9)$$

Если такой потенциал существует, то он единственный, в силу 1-й теоремы Хохенберга – Кона, которая применима к не взаимодействующей системе с тем же успехом, что и к системе общего вида, так как для этого случая доказательство точно воспроизводит то, которое мы привели выше. Хотя, разумеется, потенциал  $v_s(\vec{r})$  будет другим по сравнению с  $v(\vec{r})$ . Для не взаимодействующей системы ( $V_{ee}=0$  в (15.13)) функционал энергии имеет следующий вид:

$$E_s[\rho] = B_s[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v_s(\vec{r}), \quad (15.10)$$

где

$$B_s[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T}(\vec{r}) | \Psi[\rho] \rangle = \sum_{i=1}^m \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (15.11)$$

Перепишем, далее, выражение для энергии взаимодействующей системы  $E[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho]$  в следующем виде:

$$E[\rho] = B_S[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (15.12)$$

где  $E_{xc}[\rho]$  получило название обменно-корреляционного функционала.

Следует иметь в виду, что  $T[\rho] \neq B_S[\rho]$ , так как  $B_S[\rho] = \sum_{i=1}^m \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r}$ , в то время как точное выражение для кинетической энергии определяется точной ВФ, а не детерминантной:  $B[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T}(\vec{r}) | \Psi[\rho] \rangle$ . Поэтому по определению обменно-корреляционный функционал включает два члена, а не один:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - B_S[\rho]) + \left( V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right). \quad (15.13)$$

При этом неизвестны точные выражения как для  $T[\rho]$ , так и для  $V_{ee}[\rho]$ . Если теперь ввести функцию - потенциал (обменно-корреляционный потенциал)  $v_{xc}(\vec{r})$ , такую, что

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (15.14)$$

то отсюда можно легко получить выражение для  $v_s(\vec{r})$ :

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}). \quad (15.15)$$

Если теперь подставить  $v_s(\vec{r})$  в одночастичное уравнение Шредингера для невзаимодействующей системы, то получаем уравнение Кона – Шэма:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}) \quad (15.16)$$

$$\hat{F}^{KS} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}),$$

где плотность определяется выражением, совпадающим с (15.8):

$$\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (15.17)$$

Это очень похоже на уравнение ХФ. Совпадение наблюдалось бы, если бы  $v_{xc}(\vec{r})$  был оператором, определяемым следующим условием:

$$\hat{v}_{xc}^{(HF)}(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = - \int \sum_j^{occ} \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (15.18)$$

Вплоть до данного момента никаких приближений не делалось, и, следовательно, теория Кона – Шэма, формально, является точной многочастичной теорией. Однако точный обменно-корреляционный функционал и потенциал неизвестны, и для этого функционала должны быть даны приближения. Из разных физических соображений было предложено много разных вариантов. Есть целый ряд параметров, выбираемых из соображений наилучшего согласия с экспериментом. Это роднит DFT с полуэмпирическими методами.

Если  $E_{xc}$  выражен в виде  $E_{xc} = \int f_{xc}(\rho, \nabla\rho) d\vec{r}$ , то можно получить для матричного элемента  $(v_{xc})_{\mu\nu}$  следующее выражение:

$$(v_{xc})_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \frac{\partial f_{xc}}{\partial \rho} \chi_{\nu} d\vec{r} + \int \frac{\partial f_{xc}}{\partial (\nabla\rho)} \cdot \nabla(\chi_{\mu} \chi_{\nu}) d\vec{r} \quad (15.19)$$

Это выражение уже может быть непосредственно использовано при формировании матрицы КШ в АО-представлении.

По аналогии с неограниченным по спину методом ХФ можно записать уравнения неограниченного по спину варианта метода КШ:

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^{\alpha}(\vec{r}) \right] \varphi_i^{\alpha} &= \varepsilon_i^{\alpha} \varphi_i^{\alpha} \\ \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^{\beta}(\vec{r}) \right] \varphi_i^{\beta} &= \varepsilon_i^{\beta} \varphi_i^{\beta} \end{aligned} \quad (15.20)$$

где

$$\begin{aligned} v_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) &= v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{\sigma}(\vec{r}), \\ (v_{xc}^{\sigma})_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu} \frac{\partial f_{xc}}{\partial \rho^{\sigma}} \chi_{\nu} d\vec{r} + \int \frac{\partial f_{xc}}{\partial (\nabla\rho^{\sigma})} \cdot \nabla(\chi_{\mu} \chi_{\nu}) d\vec{r} \\ \rho^{\sigma} &= \sum_{i=1}^{заполн.} |\varphi_i^{\sigma}|^2 \\ \sigma &= \alpha \quad \text{или} \quad \beta. \end{aligned} \quad (15.21)$$

Следует немного остановиться на смысле кон-шэмовских МО, которые получаются в результате решения уравнений КШ. Они не имеют смысла ВФ, и их следует рассматривать как не более чем математический прием для построения функции плотности. (Они вообще относятся не к точной, а к воображаемой системе, которая с настоящей имеет общим только то, что полная функция плотности у нее та же, что и у настоящей). Тем не менее, в большинстве случаев эти орбитали имеют вполне осмысленный и интерпретируемый вид. В частности, для плоских систем имеется такое же  $\sigma$ - $\pi$ - $n$ -разделение, как и для обычных ХФ МО. Теорема Купменса в принципе не должна выполняться для орбиталей КШ. Однако неоднократно отмечалось согласие орбитальных энергий КШ с

экспериментально измеренными потенциалами ионизации, чуть ли не лучшее, чем для ХФ МО. В настоящее время это даже теоретически обосновано. Несмотря на это, следует с большой осторожностью пользоваться данными по МО КШ, помня, что они не имеют смысла “настоящих” МО. Заметим, что, в отличие от случая хартри-фоковских орбиталей, энергии вакантных орбиталей не имеют ничего общего с энергиями сродства к электрону.

#### 15.4. Обменно-корреляционные функционалы

Рассмотрим, какие существуют выражения для обменно-корреляционных функционалов. Различают локальные (если есть зависимость только от  $\rho$ ) и нелокальные (градиентные, если зависят также и от  $\nabla\rho$ ) обменно-корреляционные функционалы. Локальные – это в основном старые, основанные на простых теоретических выкладках. (Часто обменный и корреляционный вклады фигурируют по отдельности.) Рассмотрим локальные функционалы, известные как  $E_x^{D30}$ ,  $E_c^{VWN}$ ,  $E_x^{HF}$ .

А.  $E_x^{D30}$ . Dirac 1930г. Другое название - Slater.

$$E_x^{D30}[\rho_\sigma] = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho_\sigma^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (15.22)$$

$\sigma = \alpha \text{ или } \beta$

Б.  $E_c^{VWN}$ . Vasko, Wilk, Nussair 1980. Результат получен численным решением задачи в модели электронного газа. Формула сложная, поэтому не рассматриваем.

В.  $E_x^{HF}$ . Хартри-Фоковский обменный функционал – тоже локальный.

Формула была приведена выше в терминах  $v_{xc}^{(HF)}$ . Также можно написать формулу для  $E$  через плотность.

Нелокальные функционалы – все более новые. Мы рассмотрим три из них:

$E_x^{B88}$ ,  $E_c^{LYP}$  и  $E_x^{PW91}$ .

Г.  $E_x^{B88}$ . Becke 1988г.

$$E_x^{B88}[\rho_\sigma] = E_x^{D30}[\rho_\sigma] - b \int \rho_\sigma^{4/3} \frac{x_\sigma^2}{1 - 6bx_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} d\vec{r}, \quad (15.23)$$

где  $b=0.0042$ , здесь и ниже:  $x_\sigma(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho_\sigma(\vec{r})|}{\rho_\sigma^{4/3}(\vec{r})}$ .

Д.  $E_c^{LYP}$ . Lee, Yang, Parr 1988г.

$$E_c^{LYP} = -a \int \left\{ \frac{\rho}{1 - d\rho^{-1/3}} - \frac{11b}{24} \rho^2 |\nabla\rho|^2 + b \left[ \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{8/3} + |\nabla\rho|^2 \left( \frac{5}{12} - \frac{7\delta}{72} \right) \right] \omega \rho^2 \right\} d\vec{r}, \quad (15.24)$$

где  $\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}$ ,  $\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}}$ ,

$a=0.04918$ ,  $b=0.132$ ,  $c=0.2533$ ,  $d=0.349$ .

Е.  $E_x^{PW91}$ . Perdew 1991г.

$$E_x^{PW91}[\rho_\sigma] = E_x^{D30}[\rho_\sigma] - \int \frac{bx_\sigma^2 - (b - 5(36\pi)^{-5/3})x_\sigma^2 \exp(-1.6455x_\sigma^2) - 10^{-6}x_\sigma^4}{1 + 6bx_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma - 10^{-6}x_\sigma^4/\alpha} d\vec{r}, \quad (15.25)$$

где  $\alpha = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$ . Поведение данного функционала не всегда лучше, чем B88.

Рассмотрим 5 наиболее популярных обменно-корреляционных функционала.

1) BLYP:

$$E_{xc}^{BLYP} = E_x^{B88} + E_c^{LYP} \quad (15.26)$$

2) BP:

$$E_{xc}^{BP} = E_x^{PW91} + E_c^{VWN} \quad (15.27)$$

3) LSDA:

$$E_{xc}^{LSDA} = E_x^{D30} + E_c^{VWN} \quad (15.28)$$

Это были негибридные функционалы. Гибридные функционалы содержат вклад  $E_x^{HF}$ .

4) B3P:

$$E_{xc}^{B3P} = E_x^{D30}(1 - a_0) + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91}, \quad (15.29)$$

где  $a_0=0.2$ ,  $a_x=0.72$ ,  $a_c=0.81$

5) B3LYP:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{D30}(1 - a_0) + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + E_c^{VWN}(1 - a_c) + a_c E_c^{PW91}, \quad (15.30)$$

где  $a_0, a_x, a_c$  – те же, что и B3P.

B3LYP на сегодняшний день – наиболее популярный функционал.

### 15.5. Основные особенности реализации и применения

Реализация. В принципе, очень похожа на ХФ, но требуется представление для  $\rho$ : либо специальный базисный набор, либо 3-мерная сетка. В последнее время склоняются именно к 3-мерной сетке. В этом случае в любой точке  $\vec{r}_g$  имеем:  $\rho(\vec{r}_g) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_\mu(\vec{r}_g) \chi_\nu(\vec{r}_g)$ .

Сложность. Стандартный алгоритм (с негибридным функционалом)  $\sim O(N^3)$ . Если воспользоваться быстрым затуханием базисных функций, то в ряде случаев удастся получить  $O(N^2)$  и даже  $O(N \log N)$ . В случае гибридного функционала никаких преимуществ по времени вычисления перед ХФ нет. Работает медленнее (иногда в разы, иногда в десятки раз), чем ХФ, из-за дополнительной работы.

Недостатки. Основной недостаток – невозможность систематического уточнения результата. Метод – невариационный в буквальном смысле этого слова. В случае ХФ есть КВ, дающее хотя и трудоемкую, но все-таки

возможность улучшения результатов. Здесь этого нет. Получаемый результат рассматривается как окончательный, так как он включает и обмен, и корреляции. По этой причине использовать после этого КВ или МР $n$  абсолютно бессмысленно. Интересно, что в некоторых программах такая возможность не заблокирована. По тем же причинам имеются значительные трудности применения DFT к возбужденным состояниям (см. далее).

Достоинства. Возможность получения хороших по точности результатов при разумных затратах. Относительно слабая зависимость от базиса, возможность получения приемлемых результатов уже с малыми базисами.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Что утверждают 1-я и 2-я теоремы Хохенберга-Кона?
2. Какие основные положения лежат в основе теории функционала плотности?
3. Какие основные типы обменно-корреляционных функционалов известны?

## **16. Основные типы задач, решаемых квантовохимическими методами. Задачи одной точки**

Сначала будем рассматривать основные элементарные задачи и методы, применяемые для их решения [3-16]. Далее определим более сложные задачи, которые сводятся к этим простым.

Классификация задач и методов:

I. Задачи “в одной точке” (single-point problems)

II. Задачи типа оптимизации геометрии

A. Методы, предназначенные для изучения свойств основного состояния

B. Методы, предназначенные для изучения возбужденных состояний и переходов.

### **16.1. Задачи определения свойств основного состояния в одной точке**

Что за “точка” имеется в виду? Любая квантовохимическая задача начинается с координат и типов атомов.

(a) Источники координат атомов: данные рентгеноструктурного анализа, отдельные ММ программы, ММ программы в составе используемого пакета, умозрительные соображения (типичные параметры длин связей и валентных углов), наконец, результаты проведенного ранее квантовохимического расчета с оптимизацией геометрии. Последний вариант в настоящее время считается наиболее предпочтительным.

(b) Способы представления координат: (i) декартовы координаты (x,y,z), (ii) Z-матрица. Здесь уместно остановиться на понятии инвариантности квантовохимических методов. Все применяемые в настоящее время квантовохимические методы являются инвариантными относительно выбора системы координат. Это означает, что получаемые в результате расчета численные значения физических величин не зависят от того, какая система координат используется. Применив любую квантовохимическую программу, можно убедиться в том, что это действительно так, но только с определенной точностью, определяемой ошибками округления. (Кстати, это один из способов определения уровня ошибок округления для той или иной величины, получаемой в результате квантовохимических расчетов) Во-вторых, поворот системы координат фактически означает некоторое ортогональное преобразование базисных функций. Это приводит к тому, что вид СВ, получаемых в результате решения задачи самосогласования ХФ или КШ, будет зависеть от выбора системы координат, хотя СЗ, т.е. орбитальные энергии, остаются теми же самыми. Учитывая свойство ортогональности, можно выбирать систему координат из соображений удобства представления и интерпретации результатов. Так, если мы имеем плоскую систему, то обычно выбирают систему координат так, чтобы плоскость молекулы совпадала с плоскостью

X<sub>Y</sub>, а ось Z была ортогональна ей, именно при таком выборе легче всего выполнить  $\sigma$ - $\pi$ - $n$ -классификацию орбиталей.

(с) Выбор метода и уровня приближения.

(1) Если планируется расчет полуэмпирическими методами, то, прежде всего, следует оценить целесообразность данного подхода. В задачах одной точки, как правило, лучше использовать неэмпирические методы или DFT. При выборе полуэмпирических методов следует еще раз уточнить, тот ли вариант параметризации вы выбрали, который надо. Есть два основных типа параметризаций: (а) для свойств основного состояния (геометрия, энергия, заряды на атомах) и (б) для целей спектроскопии (энергии возбужденных состояний и вероятности переходов).

(2) Если расчеты производятся одним из методов *ab-initio*, то нужно выбрать базис и уровень приближения после ХФ (MP2, CC, CI и т.п.). Нужно помнить, что здесь всегда есть возможность проследить улучшение результатов по мере усложнения базиса и повышения уровня приближения.

(3) Если используется DFT, то здесь нужно выбрать функционал. И кроме этого, как правило, больше выбирать почти ничего не нужно. Базис, как правило, можно использовать тот, который рекомендуется. Но от выбора базиса результаты зависят относительно слабо.

(4) Если рассчитывается система с открытыми оболочками, то, помимо перечисленного, следует уяснить для себя еще два вопроса: (а) какое спиновое состояние рассчитывается и (б) ограниченный или неограниченный метод ХФ здесь целесообразно использовать.

(5) Особый вопрос – симметрия молекулы. Как правило, симметрию стараются в явном виде не использовать при формировании исходных данных, но учитывают ее, когда расчет уже проведен, для контроля правильности результатов. Однако, в некоторых случаях рассмотрение симметрии с самого начала позволяет сэкономить время, а иногда оказывается необходимым по существу самого расчета.

(d) По окончании расчета на выходе всегда есть одна основная величина – полная энергия. Но есть также еще ряд вспомогательных величин.

(1) ХФ энергия и корреляционная энергия.

(2) Результаты решения задачи ХФ или КШ: орбитальные энергии (СЗ) и СВ. Орбитальные энергии коррелируют с потенциалами ионизации (теорема Купменса) и дают оценки для редокс свойств молекулы. СВ – это классификация орбиталей ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$ ) их качественная

характеристика и симметрия. Локализация орбиталей – это преимущественная их принадлежность тому или иному атому. Отсюда можно делать выводы о реакционной способности.

(3) Анализ заселенности и индексы реакционной способности. Источник информации – матрица плотности  $P_{\mu\nu}$ . Физический смысл – электронная плотность на атомах и связях. Диагональные элементы имеют смысл зарядов, относящихся к данной базисной АО того или иного атома. Внедиагональные элементы имеют повышенные значения между АО тех атомов, между которыми имеется связь. Кроме этого, часто вычисляется ряд производных от матрицы плотности величин (так называемые индексы заселенностей), в частности, следующие.

1) Заселенности по Малликену:  $N_{AB} = \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$  – характеризуют

любую пару атомов, безотносительно к тому, есть ли связь между атомами или нет. О наличии и «силе» связи можно судить по величине этой характеристики. При  $A=B$  данный параметр дает заселенности на атомах. Величина  $q_A = Z_A - N_{AA}$  дает «чистый» заряд на атоме. Помимо заселенностей по Малликену, есть еще заселенности по Лёвдину, которые, в принципе, вычисляют то же самое, но по несколько иным формулам.

2) Спиновые плотности:  $P_{\mu\nu}^{(S)} = P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta}$ . Возможно также построение спиновых заселенностей по Малликену. Это характеристика локализации неспаренного электрона, которая близка по смыслу к старому понятию «индекс свободной валентности». Повышенная величина на том или ином атоме означает повышенную способность к реакциям присоединения именно по этому атому.

Индексы заселенности позволяют получить представление и об электростатическом поле, создаваемом молекулой, так как оценивают место и степень локализации зарядов. Имеются программы, позволяющие по индексам заселенностей строить наглядные карты электростатического потенциала, создаваемого молекулой. Эта информация может быть чрезвычайно полезна, если рассматриваются межмолекулярные взаимодействия или химические реакции, контролируемые именно электростатическими свойствами.

### Вопросы для самоконтроля

1. Каковы 4 основные типа задач, решаемых в квантовой химии?

## **17. Оптимизация геометрии и подобные ей задачи**

### **17.1. История вопроса и постановка задачи оптимизации геометрии**

До 1968 г. любые исследования зависимости полной энергии от координат ядер, в частности определение равновесной геометрии, вызывали значительные вычислительные трудности и проводились редко. В 1968 г. появилась работа Мак-Ивера и Коморницкого, в которой были выведены аналитические формулы для расчета градиента  $\frac{\partial E}{\partial \vec{r}_\alpha}$  в применении к полуэмпирическим и неэмпирическим методам. Ключевым моментом здесь оказалось следующее. Если достигнуто самосогласование, то  $\frac{\partial E}{\partial P_{\mu\nu}} = 0$ . Благодаря этому, все формулы очень сильно упростились, и время вычисления градиента стало намного меньше времени решения ХФ задачи. С этого момента оптимизация геометрии стала неотъемлемой частью всех квантовохимических пакетов. Сейчас считается почти бессмысленным проводить расчеты в одной точке, если это не есть точка с оптимизированной геометрией.

Что такое оптимизация геометрии? Это поиск точки локального минимума энергии, т.е. точки, где  $\frac{\partial E}{\partial \vec{r}_\alpha} = 0$ . Почему локального, а не глобального? Потому что критерий – локальный: производная в точке. Фактически попадаем в тот минимум энергии, который доступен для данного алгоритма из исходной точки. Поскольку система может иметь много локальных минимумов энергии, задание разных исходных состояний может приводить в разные минимумы. Возможны также ситуации, когда из одного и того же исходного состояния разные алгоритмы могут приводить в разные локальные минимумы.

Возможны ли методы поиска глобального минимума? Да, но не в рамках тех простых алгоритмов, которые мы здесь рассматриваем. В частности, в молекулярной динамике есть метод “симулированного отжига”, предназначенный как раз для поиска глобального минимума энергии.

### **17.2. Алгоритмы оптимизации геометрии**

В квантовой химии применяются те же методы поиска локального минимума функции многих переменных, что и в других сферах. Никакой особой специфики именно квантовохимических методов здесь нет. Методы бывают градиентные и неградиентные, в зависимости от того, используется или не используется градиент.

- (1) Простейший градиентный метод – метод наискорейшего спуска: на каждом шаге определяется градиент  $\vec{g} = \frac{\partial E}{\partial \vec{r}_\alpha}$ , затем нужно делать шаг в направлении градиента в сторону понижения энергии:  $\Delta \vec{r} = -\alpha \vec{g}$ . Для определения величины шага  $\alpha$  решается задача линейного поиска, т.е. на основании

расчета в нескольких точках  $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_n$  определяется точка  $\alpha_c$ , соответствующая наибольшему понижению энергии, и после этого делается шаг  $\Delta \vec{r} = -\alpha_c \vec{g}$ . Достоинством этого метода является высокая степень надежности, связанная с тем, что на каждом шаге энергия может только понижаться. Недостатком является крайне неэффективная работа при наличии так называемых “оврагов” на потенциальной поверхности, т.е. когда имеются малоупругие степени свободы, связанные, например, с межмолекулярными взаимодействиями или с конформационными переходами.

- (2) Следующие, более усовершенствованные методы – так называемые методы сопряженного градиента. Идея состоит в том, что шаг делается не точно по градиенту, а за «вычетом» некоторых направлений, – например, тех, по которым двигались на предыдущих шагах. Но, поскольку через  $n$  шагов «полезные» направления исчерпываются, делается рестарт, т.е. снова 1-й шаг, который делается по градиенту. Распространение получили методы Полака-Рибьера (Polak-Ribiere) и Флэтчера-Ривса (Fletcher-Reeves). В методе Флэтчера-Ривса делается так: в исходной точке, как обычно,  $\vec{g}_0 = \nabla E(\vec{r}_0)$ ,  $\vec{d}_0 = -\vec{g}_0$ . Здесь и ниже:  $\vec{g}$  - вектор-столбец,  $\vec{g}^T$  - вектор-строка. На каждом  $k+1$ -м шаге делаем шаг  $\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k + \alpha_k \vec{d}_k$ , в котором величина шага  $\alpha_k$  определяется минимизацией  $E(\vec{x}_k + \alpha_k \vec{d}_k)$  (т.е. тоже решением задачи линейного поиска), а направление определяется так (если нет рестарта):  $\vec{d}_{k+1} = -\vec{g}_{k+1} + \beta_k \vec{d}_k$ , где  $\vec{g}_k = \nabla E(\vec{r}_k)$ ,  $\beta_k = \frac{\vec{g}_{k+1}^T \vec{g}_{k+1}}{\vec{g}_k^T \vec{g}_k}$ . Если же выполняется рестарт (при  $k$ , кратном  $n$ ), то  $\beta_k = 0$ . В методе Полака-Рибьера все делается так же, кроме того, что  $\beta_k = \frac{(\vec{g}_{k+1} - \vec{g}_k)^T \vec{g}_{k+1}}{\vec{g}_k^T \vec{g}_k}$ . Данная

группа методов получила широкое распространение, так как они почти всегда дают лучшие результаты, чем метод наискорейшего спуска, в частности, при наличии “оврагов” потенциальной поверхности.

- (3) Метод Ньютона. Это классический метод. При нахождении в любой точке  $\vec{r}_\alpha$  шаг  $\vec{d}$  определяется решением системы линейных уравнений:

$$\nabla^2 E(\vec{r}_\alpha) \vec{d} = -\nabla E(\vec{r}_\alpha), \text{ или по компонентам: } \alpha\text{-е уравнение: } \sum_{\beta} \frac{\partial^2 E}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} d_\beta = -\frac{\partial E}{\partial r_\alpha}.$$

Метод дает очень хорошие результаты, но требует вычисления вторых производных на каждом шаге. Матрицу, обратную матрице вторых производных по всем координатам всех атомов, называют матрицей Гессе или гессианом (Hessian). Аналитические формулы для их вычислений существуют, но они сложные и требуют много времени. Дело в том, что

вторых производных в  $n$  раз больше, чем первых. Для оптимизации геометрии метод Ньютона применяется, но редко.

- (4) Значительное распространение получили так называемые квазиньютоновские методы, в которых вторые производные не вычисляются, но применяется их некоторая аппроксимация, уточняемая на каждом шаге. Вернее, аппроксимируется не сама матрица производных, а обратная ей матрица гессiana (ниже обозначена как  $H$ ). Один из таких методов – метод Флетчера-Пауэла-Давидона - мы сейчас рассмотрим. Вначале задается некоторое исходное приближение  $H_0$  для матрицы  $H$ .

На каждом ( $k$ -м) шаге делается следующее:

$$\vec{d}_k = -H_k \vec{g}_k$$

Затем ищется  $\alpha_k$ , при котором имеется минимум величины  $E(\vec{r}_k + \alpha_k \vec{d}_k)$  (линейный поиск).

Затем вычисляем:

$$\vec{p}_k = \alpha_k \vec{d}_k$$

$$\vec{r}_{k+1} = \vec{r}_k + \alpha_k \vec{d}_k$$

$$\vec{g}_{k+1} = \nabla E(\vec{r}_{k+1})$$

$$\vec{q}_k = \vec{g}_{k+1} - \vec{g}_k$$

$$H_{k+1} = H_k + \frac{\vec{p}_k \vec{p}_k^T}{\vec{p}_k^T \vec{q}_k} - \frac{H_k \vec{q}_k \vec{q}_k^T H_k}{\vec{q}_k^T H_k \vec{q}_k}$$

Если выбирается  $H_0 = I$ , то, как нетрудно видеть, метод эквивалентен одному из методов сопряженного градиента.

### 17.3. Оптимизация геометрии и симметрия

Из формализма непосредственно видно, что все градиентные алгоритмы сохраняют симметрию исходного приближения. Так, если молекула на самом деле неплоская, но взято плоское исходное приближение, то процесс оптимизации геометрии приводит к плоскому результату, несмотря на то, что он даже не является локальным минимумом энергии. Причиной этого является то, что все внеплоскостные компоненты градиента равны нулю. Система как бы остается в состоянии неустойчивого равновесия. Иногда (но не всегда) накопление ошибок округления «сбивает» систему из этого положения равновесия, и она «сваливается» в ближайший локальный минимум. Если она остается в положении неустойчивого равновесия, то об этом можно судить только по тому факту, что если после этого рассчитывается матрица вторых производных, то ее одно или несколько СЗ из них оказываются отрицательными, т.е. матрица гессiana не является положительно-определенной.

#### 17.4. Проблемы реализации оптимизации геометрии

В принципе, оптимизация геометрии возможна при любом уровне приближения, поскольку градиент можно рассчитать всегда, хотя бы численно. Однако, практически полезным это становится только тогда, когда есть возможность рассчитать его аналитически. Практически всегда (во всех программах) такая возможность имеется в рамках метода ХФ в ряде программ и для ХФ+MP2. Для DFT принципиальных проблем нет, но аналитическая схема реализована не во всех программах из-за чисто технических трудностей. Для КВ (кроме CIS) в большинстве программ вычисление градиента организовано только численно либо вообще никак не реализовано. Для CIS существует (и в некоторых программах реализована) схема аналитического вычисления градиента. Благодаря этому в ряде случаев оказывается возможной оптимизация геометрии для возбужденных состояний, но этот вопрос будет обсуждаться позднее.

#### 17.5. Седловая точка

Поиск седловой точки – одна из важнейших типовых задач, так как это один из основных (хотя и не единственный) путей определения барьеров реакций. Один из вариантов постановки такой задачи: задается не одна исходная геометрия, а две. Ищется не минимум энергии, а седловая точка, лежащая между ними, т.е. точка, где  $\frac{\partial E}{\partial r_\alpha} = 0$ , а у матрицы  $\frac{\partial^2 E}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}$  большинство СЗ больше нуля, но хотя бы одно СЗ отрицательно. (У минимума энергии все СЗ должны были бы быть положительны). Такая постановка была бы наиболее естественной при определении высот барьеров. Наиболее распространен, однако, другой способ постановки задачи. Задается одно исходное приближение, ближайшее к предполагаемой седловой точке. Программа ищет ближайшую седловую точку, в которой первое СЗ матрицы вторых производных отрицательно. Т.е. постановка задачи практически совпадает с таковой при оптимизации геометрии.

#### 17.6. Координаты, в которых проводится оптимизация геометрии

Математически безразлично, в какой системе координат производится оптимизация геометрии. Можно производить в декартовой системе (для каждого атома оптимизировать координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), можно – в системе внутренних координат (длины связей, валентные углы, двугранные углы). Физически разница есть. Она связана с видом матрицы вторых производных. Физически упругостью обладают именно связи и валентные углы. Поэтому, если проводить расчеты во внутренней системе координат, то диагональные элементы доминируют, что улучшает сходимость. В последнее время распространение получило использование так называемой избыточной системы внутренних координат, т.е. всех длин связей, валентных и двугранных углов, несмотря на то, что общее число таких координат может существенно превышать  $3N-6$ , где  $N$  – число атомов. Считается, что процесс оптимизации геометрии в такой системе координат характеризуется большей устойчивостью.

### 17.7. Колебательные частоты

Строго говоря, колебательные частоты – свойство, вычисляемое в одной точке. Но, в силу вполне очевидных причин, целесообразно рассмотреть данный вопрос именно здесь. Колебательные частоты вычисляются следующим образом. Сначала обязательно осуществляется оптимизация геометрии. Затем в некоторой системе координат ( $r_i$ ) (обычно – в декартовой, без исключения поступательных и вращательных степеней свободы молекулы как целого) вычисляется матрица вторых производных:  $K_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j}$ . Искомые колебательные частоты определяются по формуле

$$\nu_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi},$$

где  $\lambda_k$  - СЗ матрицы  $K'_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} K_{ij}$ .

Матрица вторых производных может вычисляться чисто численно (путем вычисления энергии в 3-5 точках и численного дифференцирования), получисленно (т.е. путем численного дифференцирования градиента, который получен аналитически) и чисто аналитически. Наиболее распространен второй из перечисленных способов. Трудоемкость всех этих трех методов почти одинакова. Полученные частоты могут быть сравнены с ИК или рамановскими частотами. Ошибка в случае применения методов ab-initio может составлять до 10%. В случае же применения DFT ошибка, как правило, много меньше этой величины. Поскольку поступательные и вращательные степени свободы обычно никак не исключаются, в результате получаются не  $3N-6$ , а  $3N$  колебательных частот, из которых 6 низших (в случае линейных молекул – 5) частот соответствуют не реальным колебаниям, “псевдоколебаниям”, соответствующим поступательным и вращательным степеням свободы. Их частоты должны были бы быть нулевыми, но фактически (вероятно, из-за ошибок округления) могут составлять до  $10-20 \text{ см}^{-1}$ . Если у молекулы имеются крутильные степени свободы, то им также соответствуют приблизительно такие же по величине частоты.

#### Вопросы для самоконтроля

1. Каковы основные типы методов поиска локально минимума используются для оптимизации геометрии?
2. Что такое седловая точка потенциальной поверхности и в чем состоит ее физический смысл?
3. Как определяются колебательные частоты молекул, какие квантовохимические методы для этого обычно используются?

## 18. Квантовая химия в применении к возбужденным состояниям

### 18.1. Общие замечания. Как достигаются возбужденные состояния

Речь идет об электронно-возбужденных состояниях [3-19]. Приблизительно они описываются конфигурациями типа

${}^1\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_m \bar{\varphi}_{m+1}) - (\varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \bar{\varphi}_m \varphi_{m+1})]$  или  ${}^3\phi_1 = (\varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_m \varphi_{m+1})$ . Как такие состояния

могут достигаться в реальной жизни? А) Оптически, причем не обязательно непосредственно, но и в результате последующих безызлучательных процессов.

Б) Термически, если энергия возбуждения не превышает  $\sim 0.1 \div 0.2$  эВ.

Оптическое возбуждение – это сфера спектроскопии и фотохимии (т.е. дисциплины, рассматривающей специфические реакции, требующие для своего прохождения непременно возбужденных состояний). При этом важны не только энергии возбужденных состояний, но и интенсивности переходов.

Термически возбуждаемые низколежащие возбужденные состояния – это, как правило, различные спиновые состояния систем с открытыми оболочками, в частности, у систем с переходными металлами. Такие состояния могут играть важную роль в механизмах работы металлоферментов.

### 18.2. Возбужденные состояния и КВ. Интенсивности переходов

Теория ХФ базируется на одноэлектронных ВФ для основного состояния. То, что это именно основное состояние, задается в явном виде. Где и как в теории появляются возбужденные состояния? Впервые – когда рассматривались возбужденные конфигурации, но это было приближение. Более точно – в КВ, тогда мы решаем уравнение Шредингера в базисе конфигураций:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , то можем получить столько решений (СЗ и СВ)  $E_0, E_1, \dots, E_{N_c-1}$  и  $\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_{N_c-1}$ , какова размерность базиса КВ  $N_c$ . В этом случае  $E_1, E_2, \dots, E_{N_c-1}$  дают нам энергии возбужденных состояний, а  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_{N_c-1}$  - их ВФ. При этом, как мы выяснили ранее,  $\Psi_i = \sum_l C_{il} \Phi_l$ .

Для характеристики интенсивности оптических переходов из основного состояния в  $i$ -е возбужденное определяют дипольный момент перехода:

$$\vec{D}_{0 \rightarrow i} = \int \Psi_0^* e \vec{r} \Psi_i d\tau,$$

где  $\vec{r} = \sum_j \vec{r}_j$  - оператор момента перехода.

В спектроскопии применяется величина, называемая силой осциллятора, которая, с одной стороны, может быть определена экспериментально из измеренных спектров поглощения, с другой стороны выражается через дипольный момент перехода:

$$f_{0 \rightarrow i} = \frac{8\pi^2 m \nu}{h e^2} D_{0 \rightarrow i}^2,$$

или в атомных единицах:

$$f_{0 \rightarrow i} = 8\pi^2 \nu D_{0 \rightarrow i}^2.$$

Вектор  $\vec{D}_{0 \rightarrow i}$  вычисляется по правилу Слэтера-Кондона как одноэлектронный оператор.

Практически для получения информации о возбужденных состояниях можно затребовать у программы получение не одного, а нужного числа СЗ и, если есть возможность, то затребовать выдачу дипольных моментов переходов (или сил осцилляторов). Это всегда можно делать в CIS, и часто в CIS(D), CISD, CISD(T), иногда и других схемах QCISD, CCSD и т.п. Разумеется, в случае ограниченного КВ в полуэмпирических методах это тоже может быть вычислено.

Следует заметить, что задача получения разумных значений энергий возбуждения для сложных молекул в рамках методов ab-initio до сих пор в общем случае не решена. Метод CIS дает сильно завышенные энергии возбуждения. Применение более трудоемких схем CIS(D), CISD, CISD(T) не приводит к кардинальному улучшению соответствия с экспериментом. Значительно лучшие результаты получаются только весьма трудоемким методом CCSD. Несмотря на существенное завышение энергий возбужденных состояний, получаемые ВФ могут быть использованы для получения информации о свойствах возбужденных состояний и, как правило, дают реалистичную картину.

### 18.3. Мультиплетность возбужденных состояний

Немаловажный вопрос – о мультиплетности состояний, получаемых так, как описано выше. Если базисом КВ являются чистые спиновые конфигурации, то этот вопрос не стоит, так как решается однозначно. Но если используется детерминантный базис, то нужно для каждого из полученных состояний вычислить  $S^2$  как  $\int \Psi_i^* S^2 \Psi_i d\tau$ . (Большинство программ выполняет это.) Если базис содержит все нужные компоненты, то должны получаться чистые спиновые состояния, так как  $S^2$  коммутирует с гамильтонианом.

### 18.4. Заселенности для возбужденных состояний

Мы рассматривали анализ заселенностей для основного состояния. По тем же формулам матрица плотности может быть определена и для других одноконфигурационных состояний. Но определение матрицы плотности (15.2) имеет общий смысл, поэтому формула, по которой она вычисляется, может быть легко обобщена и на любые состояния, включая многоконфигурационные, получаемые в результате КВ. В некоторых программных пакетах это

реализовано. Так может быть получена информация об индексах заселенностей и реакционной способности возбужденных состояний.

### **18.5. О методе случайных фаз**

Это альтернатива КВ наиболее часто применима в DFT, в которой это практически единственная возможность рассмотрения возбужденных состояний. Данное приближение основано на описании временной эволюции системы после включения какого-то взаимодействия (в частности, периодического, с заданной частотой), используя зависящее от времени уравнение Шредингера. (На определенном этапе предполагается случайное распределение фаз.) Данное приближение практически эквивалентно CIS, выигрыша во времени такой подход не дает. На выходе получается, наряду с энергиями состояний, также и конфигурационный состав, и, могут быть рассчитаны дипольные моменты и силы осцилляторов переходов.

### **18.6. Возбужденные состояния в DFT**

DFT – теория, принципиально относящаяся к основному состоянию. Какие-либо схемы КВ здесь принципиально неприменимы. Однако оказалось, что в этом случае возможна строгая версия метода случайных фаз, получившая название TDDFT. Результат получается в терминах вкладов тех или иных возбуждений и моментов переходов.

### **18.7. Теория ХФ в применении к возбужденным состояниям**

В принципе, метод ХФ позволяет получить любое состояние, описываемое однодетерминантной функцией. В частности, если таково возбужденное состояние, то ХФ тоже может быть применен. Одна из таких возможностей – низшее состояние с заданным  $S_z$ , например, триплетное состояние с  $S_z = 1$ . Такая возможности в рамках НХФ реализована почти во всех программных пакетах. Интересно, что, благодаря применению различных МО для альфа- и бета-спинов, здесь фактически имеет место частичный учет корреляций. Однако нет аналогичного по уровню приближения метода для синглетных возбужденных состояний. Поэтому полученные энергии триплетных состояний трудно с чем-то сравнивать.

Другая возможность – использование схем MC SCF, где возможно рассмотрение любых состояний, включая синглетные, но она сложна и реализована не во всех пакетах. Существуют также специальные схемы ОХФ, задающие схемы заполнения. Иногда с их помощью можно получить энергии синглетных возбужденных состояний. Общий недостаток всех подобных подходов – разные орбитали для основного и возбужденного состояний, это создает трудности при расчете моментов переходов.

## 18.8. Методы учета сольватации

Результатом применения методов КХ является пространственное распределение заряда, которое вызывает реакцию со стороны окружающей среды. Учет этого может быть выполнен разными способами.

### А. Модель Онзагера.

Рассматривается молекула в полости, окруженной диэлектрической средой.

Модель имеет два параметра:  $a_0$  и  $\varepsilon$ , где  $a_0^3 = 3V_m / 4\pi N$ ,  $V_m = \frac{в\text{ес}}{\text{плотность}}$ .  $N$  – число

Авогадро. Обычно полученную по формуле величину  $a_0$  увеличивают на 0.5 ангстрем. Последовательность вычисления - следующая: заряды на атомах (дипольный момент) → реакция среды → реактивное поле → добавка к энергии. Эта последовательность выполняется итерационно.

### Б. Модель Ланжевена (Langevin dipoles)

Модель применима для водных растворов. Молекулу окружают сферой из точечных диполей, располагающихся в центрах кубической решетки. Для взаимодействия между диполями берут отсечку в 12 ангстрем. Модель – самосогласованная. Диполь-дипольное взаимодействие (между диполями). Поле от молекулы определяется численным интегрированием.

### В. Модель COSMO. COnductor-like Screening MOdel.

Для каждой молекулы определяется полость, такая, что молекула целиком лежит внутри нее. По электронной плотности и заряду ядер определяется распределение поверхностного заряда  $q$  на поверхности полости, каким оно было бы, будь среда металлом. Потом осуществляется уменьшение этого заряда на фактор  $f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1/2}$ ;  $\tilde{q} = f(\varepsilon) \cdot q$ . Этот потенциал учитывается на каждой итерации

ХФ как добавка к потенциалу.

## Вопросы для самоконтроля

1. Как рассчитываются интенсивности электронных переходов?
2. Какие подходы используются для расчета энергий и интенсивностей электронных переходов в теории функционала плотности?
3. Каковы основные методы учета сольватации при расчете электронных переходов используются в квантовой химии?

## **19. Основные квантовохимические пакеты: особенности реализации и пользовательского интерфейса**

### **19.1. Общие особенности квантовохимических программ как программных продуктов**

Квантовохимические программы создавались и развивались в университетской среде. Отсюда ряд особенностей, свойственных, в основном относительно старым программам: (а) отсутствие графического пользовательского интерфейса (GUI), ориентация не на широкого пользователя. (б) В основном разработаны для ОС Linux, а не Windows, причем зачастую не на ПК технику. Хотя в последнее время положение меняется. (в) Программы в основном писались на FORTRANe, хотя в последнее время используются и другие языки. (г) В ряде случаев распространяются бесплатно. Новое поколение программ рассчитано на более широкий круг пользователей, часто содержит GUI.

Еще одна особенность – параллельная работа. Необходимость параллельной работы связана с большим объемом вычислений. Большинство существующих квантовохимических программ в явном виде ориентированы на параллельную работу. Существуют 2 типа параллельных систем: многопроцессорные и кластерные. Многопроцессорные системы включают в себя несколько процессоров, работающих с некоторой общей оперативной памятью в пределах одного компьютера. Кластерные системы включают в себя несколько (иногда очень много) отдельных компьютеров, соединенных между собой быстрой локальной сетью. Оба варианта реализуются в квантовохимических программах. Важно, что распределение объема вычислений между процессорами или между узлами в кластере предусмотрено в программе в явном виде.

Как осуществляется работа программ при отсутствии пользовательского интерфейса? Как правило, следующим образом: есть текстовый файл исходных данных, который редактируется любым текстовым редактором. Например, мы будем это делать с помощью NotePad, хотя и не обязательно. Этот файл содержит типы и координаты всех атомов, и набор ключевых слов. В качестве примера рассмотрим структуру входного файла программы GAMESS:

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=CART UNITS=ANGS
$END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$DATA
D:\Docs\Works\WORK03\1\output.gam
C1
C 6.0 -1.88533 0.32466 -0.28289
H 1.0 -2.43863 1.26645 -0.17166
H 1.0 -2.59976 -0.49669 -0.13973
```

```
H 1.0 -1.51845 0.27240 -1.31615
C 6.0 -0.79473 0.24373 0.74237
O 8.0 0.37692 0.13411 0.46162
H 1.0 -1.10464 0.28878 1.79952
$END
```

Те продукты, которые имеют пользовательский интерфейс, как правило, редактируют именно ключевые слова, формируют входной файл, который затем запускается с exe-модулем.

В любом случае нужно иметь массив координат атомов, это сложно. Лучше иметь возможность исходить из структурной формулы, которую просто нарисовать, а затем уточнять структуру тем или иным методом (ММ или полуэмпирическими методами). На этой основе построена программа HyperChem.

### **19.2. HyperChem и другие программы, реализующие полуэмпирические методы**

HyperChem – платный продукт, только для Windows. Имеет встроенный редактор химических структур, позволяющий осуществлять трехмерную отрисовку молекул. Многие используют HyperChem именно для формирования исходной геометрии для целей последующего использования в других, более совершенных программах. Программа формирует исходные данные в виде файла в внутреннем формате, и потом запускает тот или иной exe-модуль, реализующий ту или иную группу методов.

Помимо ММ, HyperChem содержит полный блок полуэмпирических программ, включающий все возможности AMPAC/MOPAC, ZINDO и ограниченное КВ (типа CIS) в детерминантном базисе. Возможности ab-initio включают в себя ХФ с большим числом базисов. В последних версиях есть возможность использования DFT. Есть оптимизация геометрии несколькими методами. К числу недостатков относится очень медленная работа ХФ и DFT (разработчики по сравнению с общеизвестными программами что-то переделали и ухудшили) и иногда не вполне корректная работа полуэмпирических методов.

### **19.3. Gaussian**

Gaussian – это стандарт в своей сфере. До недавнего времени считалось, что это наиболее совершенная и надежная программа. У истоков стоял Дж. Попл. Были версии G70, 80, 90, 93, 98, 03, 09, 16. В настоящее время исходные тексты не распространяются. Есть версия для Windows, имеющая упрощенный GUI, позволяющий наглядным образом редактировать ключевые слова и запускать расчет в программе, но без редактора химических структур. Есть версия для Linux для различных платформ, запускаемая из командной строки. Возможности G03: ММ, полуэмпирические методы, RHF, UHF, ROHF, MP2,3,4,5, CISD, CCSD, QCISD, DFT, TDDFT, MCSCF: CASSCF, RASSCF, возможно, с последующим

MP2, градиент, оптимизация геометрии, частоты колебаний определяются аналитически. Возможен учет Сольватации: модель Онзагера и некоторые специальные методы. Распространение программы - только платное. Поддерживается жесткая лицензионная политика с отслеживанием нарушителей, вплоть до судебного преследования незаконных распространителей и пользователей.

#### **19.4. GAMESS**

General Atomic and Molecular Electronic Structure System до недавнего времени поддерживалась Майком Шмидтом (Mike Schmidt, Iowa State University, Ames Labs, Gordon Group). Продукт полностью бесплатный, отсутствует пользовательский интерфейс, запуск программы из командной строки. Распространяется в виде исходных текстов, в основном, для Linux для разных платформ. В настоящее время имеется также поддерживаемая разработчиками Cygwin-версия. Основные возможности на сегодняшний день - полуэмпирические методы: MNDO, AM1, PM3 (MOPAC); неэмпирические методы - RHF, ROHF, UHF, MCSCF; вычислительные возможности - градиент, оптимизация геометрии, аналитический гессиан, седловая точка, MP2, CC, CI; DFT с различными функционалами, TDDFT; сольватационная модель – COSMO.

#### **19.5. Q-Chem (Q-Chem Inc.)**

Поддерживается группой разработчиков, покинувших Gaussian и основавших свою фирму. Программа рассчитана исключительно на ОС Linux, запуск только из командной строки. Отличительными особенностями являются высокая тщательность тестирования, малое количество ошибок и довольно длинные промежутки между версиями (около 3 лет). Формат входного файла похож на Gaussian. Продукт – коммерческий, но есть возможность трехмесячного пробного периода. Возможности последней версии 3.0: RHF, UHF, ROHF; оптимизация геометрии; MP2,3,4; QCISD, CCSD, CIS, CIS(D); DFT, TDDFT. Нет MCSCF, нет MM и полуэмпирических методов. По быстродействию, возможно, на сегодняшний день самая быстрая программа.

#### **19.6. NWChem**

Разрабатывается и поддерживается Pacific Northwest National Laboratory. Бесплатная программа, основная ОС - Linux, но есть версия для Windows, компилируемая и поддерживаемая авторами. Возможности: MM, полуэмпирические методы; RHF, UHF, ROHF, MCSCF; оптимизация геометрии, колебательные частоты; MP2; CIS, CCSD(T); DFT, TDDFT; сольватация: COSMO. Особенности: пакет рассчитан в основном на параллельную работу, в силу чего уступает по быстродействию другим программам. Самые широкие возможности в применении к DFT. Очень хорошая оптимизация геометрии.

#### **19.7 Jaguar (разработчик – Schrodinger inc.)**

Поставляется в составе большого программного комплекса Schrodinger. Основная версия - Linux-версия, но в настоящее время есть и для Windows.

Возможности: MM, MOPAC (только из командной строки); RHF, UHF, DFT (только direct), MP2, CIS, оптимизация геометрии, седловая точка, колебательные частоты, ИК интенсивности. Нет большей части современных схем КВ (например, CC), нет ROHF. Есть возможность редактирования структуры с помощью другого продукта той же фирмы – “Maestro”. Предоставляется пробный период – 1 месяц. Есть возможность запуска в чисто командной строке. Основная особенность – только прямые (direct) методы, т.е. практически отсутствуют ограничения на размер систем. Возможно, это наиболее быстрая программа, работающая в direct-режиме. Широкие возможности DFT, очень хорошая оптимизация геометрии, корректная работа UHF с состояниями высокого спина. Используется для оптимизации геометрии очень больших систем. Ориентирован на применение в области фармакологии.

### **19.8. ORCA**

Разрабатывается и поддерживается в Институте им. Макса Планка (Германия). Платформа – Linux и Windows. Запуск только из командной строки. Программа бесплатная. Нет доступа к исходному коду, предоставляется доступ исключительно к скомпилированной версии. По функциональности приближается к Gaussian.

#### **Вопросы для самоконтроля**

1. Каковы основные особенности программных пакетов, осуществляющих квантовохимические расчеты?

## **20. Некоторые особенности подготовки данных и анализа результатов при работе с квантовохимическими программами**

### **20.1. Общие особенности подготовки и анализа данных**

#### 1. Выбор методов и объектов.

Последовательность действий при конкретном применении методов квантовой химии включает в себя следующие взаимосвязанные этапы:

Задача → квантовохимическая формулировка → модель → объект → метод → программа → исходные данные → расчет → анализ результатов.

Здесь мы остановимся на двух этапах: подготовке исходных данных и анализе результатов.

#### 2. Подготовка координат атомов.

Этот этап уже упоминался, но будет подробно рассмотрен при выполнении практических работ.

#### 3. Анализ результатов расчета.

При анализе результатов расчета необходимо иметь в виду следующие соглашения, соблюдающиеся в большинстве квантовохимических программ.

##### А. Порядок следования АО.

Порядок следования атомов, как правило, соответствует тому, в котором они были заданы во входном файле. Внутри каждого атома порядок следования базисных АО может быть различным. Например, в случае базиса 6-31G он обычно бывает таким: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>, 3s, 3p<sub>x</sub>, 3p<sub>y</sub>, 3p<sub>z</sub>, но может и отличаться от этого. В любом случае он должен быть тем или иным способом указан. Порядок следования АО остается единым и для представления матрицы СВ, и для представления квадратных матриц, например матрицы плотности.

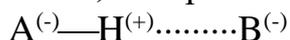
##### Б. Способы представления матриц.

Матрицы СВ обычно представляются в виде последовательности столбцов, в верхней части каждого из которых указывается информация, например о номере данного СВ. Иногда здесь же приводится величина СЗ, тип симметрии и т.п. В каждом столбце коэффициенты АО следуют в порядке, описанном в предыдущем подразделе. В начале каждой строчки может быть отмечено, к какому атому и какой базисной АО она относится.

Симметричные квадратные матрицы выдаются обычно в виде “поддиагонального треугольника”, полосами по 5-8 столбцов в одной полосе. Несмотря на все указанные условности, в случае необходимости всегда возможно найти нужный элемент или элементы в выдаваемых матрицах.

### **20.2. Водородная связь в квантовой химии**

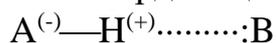
Что такое водородная связь? Прежде всего, это одна из разновидностей межмолекулярных взаимодействий, поскольку данный тип связи не относится к образованию настоящих ковалентных химических связей. Это специфическое связывание, которое имеет место в следующей ситуации:



$A = N, O, \dots$        $A, B \neq C!$

$B = N, O, \dots$

Что лежит в основе водородной связи? Когда-то считали, что это в основном электростатическое взаимодействие. Сейчас считается, что это в основном координационная связь:



Слово “координационная” означает, что оба электрона – от одного атома “В”. Это координация атома В на протон. Попробуем наиболее просто пояснить, что это значит. Обычно при образовании химической связи участвуют два электрона. Это могут быть как первый электрон одного атома, второй – другого, так и оба электрона одного из атомов. В первом случае говорят о ковалентной связи, во втором – о координационной. При этом об атоме, который использует свою неподеленную пару электронов, говорят, что он координируется на том атоме, у которого этих электронов нет. Можно понимать так, что один атом как бы отдает займы другому электрон, и после этого образуется обычная ковалентная связь. По этой причине, в принципе, координационная связь может быть столь же прочной, что и обычная ковалентная. Но многое зависит от координирующей способности принимающего электрон атома. Протон в составе молекулы не обладает высокой координирующей способностью, поэтому водородная связь значительно слабее ковалентной.

#### *Стереохимия водородной связи*

1) Расстояния:  $R_{HB} \approx 1.2 \div 1.8 R_{AH}$

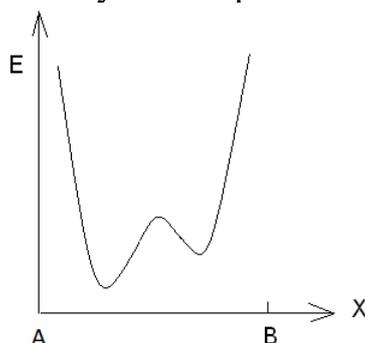
2) Ориентация соответствует расположению неподеленной пары электронов и зависит от того, какая гибридизация имеет место:  $sp^2$ ,  $sp^3$  или  $sp$  и сколько неподеленных пар имеются. Рассмотрим в качестве примера три молекулы:  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ , они изоэлектронны, т.е. имеют одинаковое число электронов. Тип гибридизации – тоже один  $sp^3$ . Они почти одинаковы по геометрии, разница состоит в том, что  $CH_4$  не имеет неподеленных пар,  $NH_3$  имеет одну пару, расположенную там, где у метана есть атом водорода, у молекулы воды две неподеленные пары, расположенные также по осям тетраэдра, там, где отсутствуют атомы водорода, имеющиеся у метана. Другой пример: бензол и пиридин. Они тоже изоэлектронны и тоже имеют почти одинаковую геометрию. У молекулы пиридина есть одна неподеленная пара электронов там, где у бензола есть атом водорода, а у пиридина его нет, т.е. у атома азота. Этот случай  $sp^2$ -гибридизации.

3) Если образуется водородная связь, то атомы А, В и Н расположены в одну линию. Конечно, это идеальный случай и возможны те или иные искажения линейного расположения.

Другие свойства водородной связи:

1) Энергия водородной связи обычно составляет от  $4 \cdot 10^{-3}$  а.е. до  $2 \cdot 10^{-2}$  а.е.

- 2) Если изобразить зависимость энергии системы от положения протона между атомами А и В, то получится приблизительно следующая картина:



Это означает, что, помимо структуры  $A^{(-)}-H^{(+)}\cdots\cdots B$ , имеется еще одно устойчивое состояние:  $A^{(-)}\cdots\cdots H^{(+)}-B$ . При этом часто оказывается, что барьер легко преодолим термически, и второе состояние может быть вполне заметно заселено термически при комнатной температуре. Это может оказать существенное влияние на реакционную способность системы и на механизмы химических реакций с ее участием.

Как описывается водородная связь в квантовой химии?

1. В полуэмпирических методах корректного описания водородной связи нет. В них получается так, что она сводится к электростатическому взаимодействию. Результат оптимизации методом РМЗ дает искаженную (изломанную) геометрию. Иногда этот излом невелик, и с ним можно примириться, иногда он столь велик, что оказывается неприемлим в качестве нулевого приближения.
2. Минимальное приближение, в котором есть более или менее корректное описание водородной связи, - это HF/STO-3g. Именно это приближение приходится применять на первом этапе подготовки данных для систем с водородной связью. При этом следует помнить, что это приближение может давать значительные погрешности других особенностей геометрии.
3. Энергия водородной связи определяется как энергия комплекса  $AH\cdots B$  минус сумма энергий  $AH$  и  $B$  по отдельности:

$$E_{(\text{связи})} = E(AH\cdots B) - E(AH) - E(B).$$

При таком определении  $E_{(\text{связи})} < 0$ .

### Вопросы для самоконтроля

1. Какая информация должна быть задана в исходных данных при проведении квантовохимических расчетов для 4 основных типов задач?
2. Каким образом может быть осуществлен квантовохимический расчет систем с водородной связью?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау, Л. Д, Лившиц, Е.М. Теоретическая физика. 5-е изд., стер. — Москва : ФИЗМАТЛИТ. — Том 3 : Квантовая механика (нерелятивистская теория) — 2001. — 808 с. — ISBN 5-9221-0057-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/2380> (дата обращения: 22.02.2021). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
2. Бете Г. Квантовая механика., «Мир», М., 1965, 334с.
3. Кларк, Т. Компьютерная химия : Практ. руководство по расчетам структуры и энергии молекулы.— Москва : Мир, 1990 .— 383 с.— ISBN 5-03-001325-3.
4. Боженко, К. В. Основы квантовой химии [Электронный ресурс] : Конспект лекций.— М. : РУДН, 2010 .— 128 с. — ISBN 978-5-209-3510-7 .— Режим доступа: <https://lib.rucont.ru/efd/179466>
5. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей., «Мир», М., 1983, 462с.
6. Блюменфельд, Л.А, Кукушкин, А.К... Курс квантовой химии и строения молекул, — Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1980 .— 136 с.
7. Абаренков, И.В., В. Ф. Братцев, А. В. Тулуб. Начала квантовой химии: — М. : Высш. шк., 1989 .— 302,[1] с.— ISBN 5-06-000492-9
8. Бейдер, Р. Атомы в молекулах : Квантовая теория.— Москва : Мир, 2001 .— 532 с. — ISBN 5030033637.
9. Фларри, Р. Квантовая химия : Введение:— Москва : Мир, 1985 .— 472с.
10. Майер, Г.В., В. И. Данилова. Квантовая химия, строение и фотоника молекул— Томск : Изд-во Том. ун-та, 1984 .— 218 с.
11. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия : Учеб. для хим. фак. ун-тов.— Москва : Мир, 2001 .— 519 с. — ISBN 5030034145.
12. Крашенинин, В. И., Л. В. Кузьмина, Е. Г. Газенаур. Квантовая химия : учебное пособие — Кемерово : КемГУ, 2019. — 82 с. — ISBN 978-5-8353-2440-8. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/135217> (дата обращения: 22.02.2021). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
13. Барановский, В. И. Квантовая механика и квантовая химия : учебное пособие. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 428 с. — ISBN 978-5-8114-3961-4. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/113631> (дата обращения: 22.02.2021). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
14. Ширяев, А. К. Квантовая механика и квантовая химия : учебно-методическое пособие. — Самара : АСИ СамГТУ, 2017. — 119 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL:

- <https://e.lanbook.com/book/127839> (дата обращения: 22.02.2021). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
15. Валиев, Р. Р. Квантовая химия в спектроскопии : учебное пособие. — Томск : ТГУ, 2018. — 144 с. — ISBN 978-5-94621-678-4. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/112895> (дата обращения: 22.02.2021). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
16. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие / В. Г. Цирельсон. — 4-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2017. — 522 с. — ISBN 978-5-00101-502-4. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/94104> (дата обращения: 22.02.2021). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
17. Крауклис, И.В., В.Г. Маслов, Ю.В. Чижов. Стационарная и нестационарная теория функционала плотности в применении к задачам прикладной нанофотоники. Учебно-методическое пособие, 2007, СПб, СПбГУ, 219с. Издательский Центр «Академия». <http://elibrary.ru/item.asp?id=19471142>
18. Сатанин, А. М. Введение в теорию функционала плотности : учебно-методическое пособие. — Нижний Новгород : ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2009. — 64 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/153023> (дата обращения: 22.02.2021). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
19. Соколов И.М. Квантовая химия. Теория функционалов плотности: учебное пособие. Санкт-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2008, Санкт-Петербург.

Колесова Екатерина Петровна  
Орлова Анна Олеговна  
Маслов Владимир Григорьевич

## **Квантовая химия многоатомных систем**

**Учебно-методическое пособие**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел**  
**Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А