

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
Кафедра квантовой химии

## *Компьютерное моделирование процессов нанотехнологий.*

Лекция 5. Квантовая химия молекул. Приближение Борна-Оппенгеймера.

Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. «Многоэлектронный атом».

Цирельсон В.Г. , Бобров М.Ф. «Квантовая химия молекул».

*Москва 2007 г.*

# Методы вычислительной химия наноразмерных систем

**неэмпирическая  
квантовая химия**

**молекулярная  
механика**

**полуэмпирическая  
квантовая химия**

**квантовая  
статистическая  
механика**

**молекулярная динамика  
и метод Монте-Карло**

## Квантовая химия молекулы

Энергия молекулы состоит из кинетических энергий каждого электрона и ядра и попарных энергий их кулоновских взаимодействий.

### Вклады в молекулярную энергию фтористого водорода HF

<b>Составляющие Энергии</b>	<b>Значение энергии (a.e.)</b>	<b>Вклад в полную Энергию</b>
<b>Кинетическая <math>T_3</math></b>	<b>99.85594</b>	<b>100%</b>
<b>N-e Притяжение <math>V_{\text{я}}</math></b>	<b>-250.58398</b>	<b>-251%</b>
<b>e-e Отталкивание + Обмен</b>	<b>45.49697</b>	<b>46%</b>
<b>N-N Отталкивание <math>V_{\text{я}}</math></b>	<b>5.22817</b>	<b>5%</b>
<b>Полная энергия E</b>	<b>-100.00290</b>	<b>-100%</b>

Основное уравнение молекулярной квантовой химии - независящее от времени нерелятивистское уравнение Шредингера:

$$\mathbf{H} \Psi (\{r, \mathbf{R}\}) = E \Psi(\{r, \mathbf{R}\}) \quad (2.1).$$

$\{r, \mathbf{R}\}$  - совокупность координат всех электронов и ядер.

Гамильтониан молекулы:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & - (\hbar^2/2) \sum (1/ M_a ) \nabla_a^2 - (\hbar^2/2m) \sum \nabla_i^2 + \\ & + \sum \sum \mathbf{Z}_a \mathbf{Z}_b e^2/4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_{ab} - \sum \sum \mathbf{Z}_a e^2/4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ab} + \sum \sum e^2/4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ij} \\ & = \mathbf{T}_я (\mathbf{R}) + \mathbf{T}_э (\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{яя} (\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{эя} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathbf{V}_{ээ} (\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.2)$$

## Приближение Борна-Оппенгеймера

Электрон-ядерное взаимодействие  $V_{эя}$  значительно и пренебречь им нельзя.  $H_{\text{мол}}$  зависит от координат электронов и ядер и  $\Psi^{\text{точн}}$  не разделяется на ядерную и электронную части.

Приближение Борна-Оппенгеймера: сделаем зависимость электронной волновой функции  $\Psi_{\text{эл}}$  от расположения ядер  $R$  параметрической - зафиксируем  $R$  и рассчитаем  $\Psi_{\text{эл}}$ .

Тогда молекулярная волновая функция может быть записана как

$$\Psi_{\text{мол}}(\{r, R\}) = \Psi_{\text{эл}}(\{r, R\}) \Psi_{\text{яд}}(\{R\})$$

а уравнение Шредингера  $H\Psi_{\text{мол}}(\{r, R\}) = E\Psi_{\text{мол}}(\{r, R\})$  заменяется двумя другими.

1)  $\Psi_{\text{эл}}$  удовлетворяет электронному уравнению Шредингера

$$H_э \Psi_{\text{эл}} = E_{\text{эл}} \Psi_{\text{эл}}, \quad (4)$$

где

$$H_э = T_э(r) + V_{\text{яя}}(R) + V_{\text{эя}}(R, r) + V_{\text{ээ}}(r)$$

Электронная энергия  $E_э$  в (4) зависит от координат ядер, как от параметров.

2)  $m_p/M_z \leq 1/1836$  и движение ядер много медленнее, чем электронов. Для большинства задач структурной химии положения ядер можно считать фиксированными. Тогда уравнение Шредингера для  $\Psi_{\text{яд}}$  имеет вид

$$(T_{\text{я}} + E_{\text{эл}})\Psi_{\text{яд}} = E\Psi_{\text{яд}} \quad (9)$$

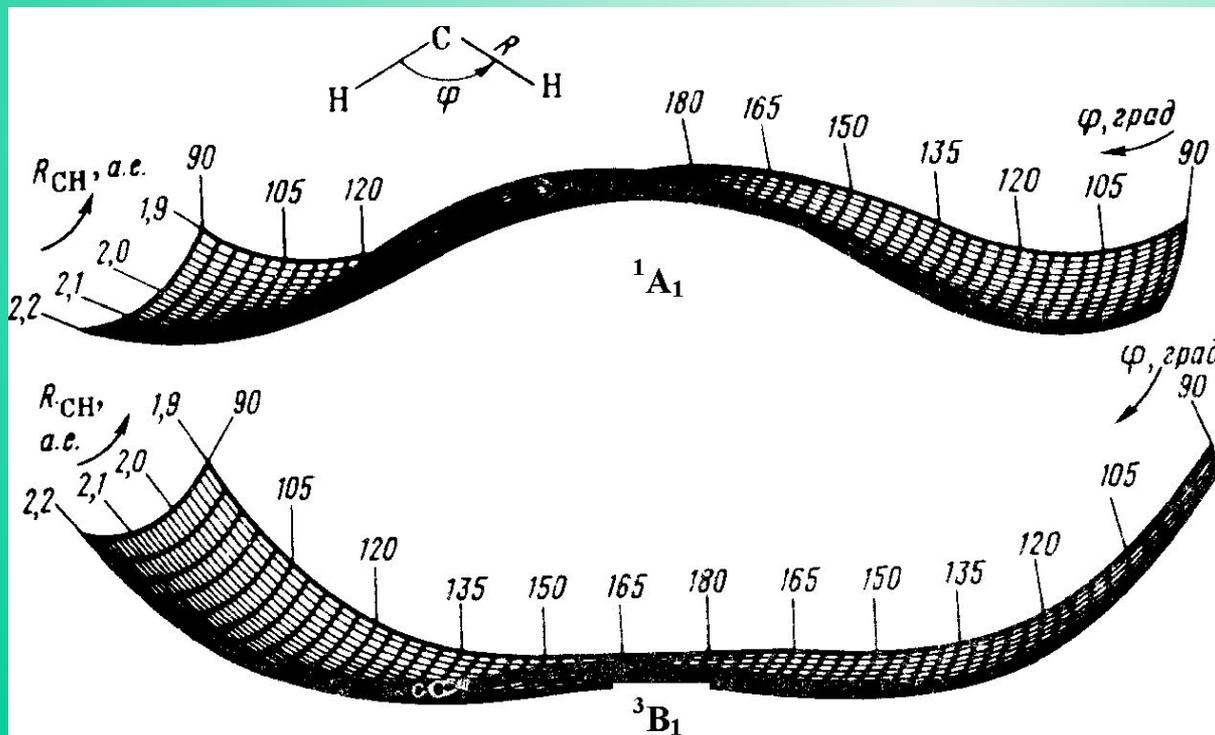
Электронная энергия  $E_{\text{эл}}$  называется *адиабатическим потенциалом*: она играет роль потенциальной энергии в (9).

Полная энергия молекул в приближения Борна-Оппенгеймера:

$$E = E_{\text{эл}} + T_{\text{я}},$$

$T_{\text{я}}$  - колебательно вращательная энергия ядер.

Рассчитывая  $E_{\text{эл}}$  для разных значений  $\{R\}$ , получим *поверхность потенциальной энергии (ППЭ)*, вдоль которой ядра перемещаются в энергетическом пространстве.



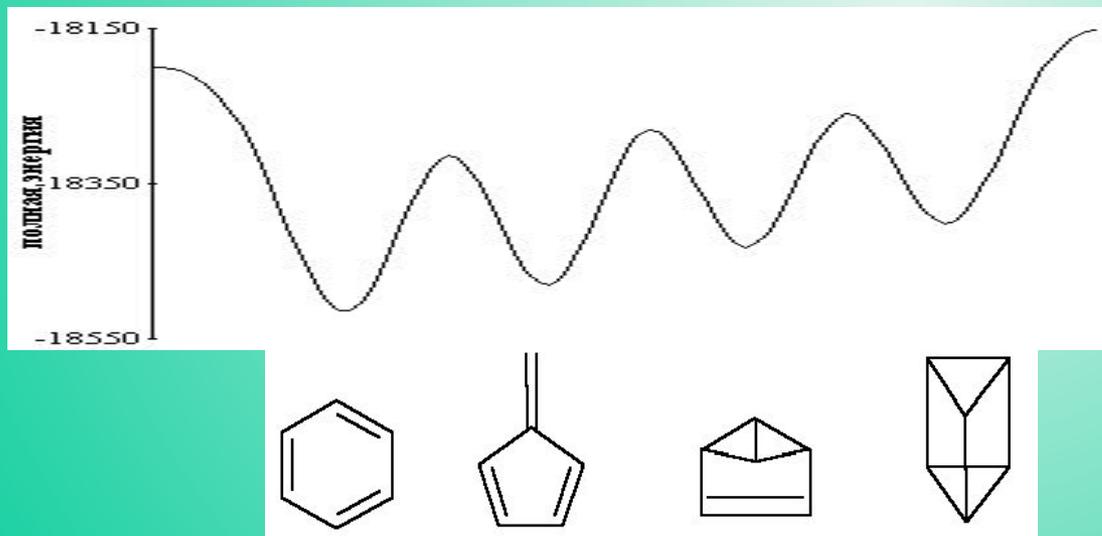
Поверхности ППЭ метилена  $\text{CH}_2$  для основного  $^3B_1$  и возбужденного  $^1A_1$  электронных состояний в координатах “длина связи С-Н (нм) - угол Н-С-Н”

## Молекулярная структура

Ядерная конфигурация молекулы стабильна относительно малых колебаний ядер и характеризует *молекулярную структуру*. Топология ППЭ характеризуется наличием минимумов и максимумов, разделенных границами.

### 1) Несколько минимумов разных по глубине и разделенных высокими

потенциальными барьерами (выше кТ или 25 кДж/моль при 295 К)  
Каждому минимуму соответствует структурная область, внутри которой сохраняется стабильная конфигурация ядер и соответствующее ей распределение электронной плотности (набор химических связей). Молекулы во всех минимумах имеют одинаковый брутто-состав: такие системы называются *валентными изомерами*.



бензол

фульвен

бензвален

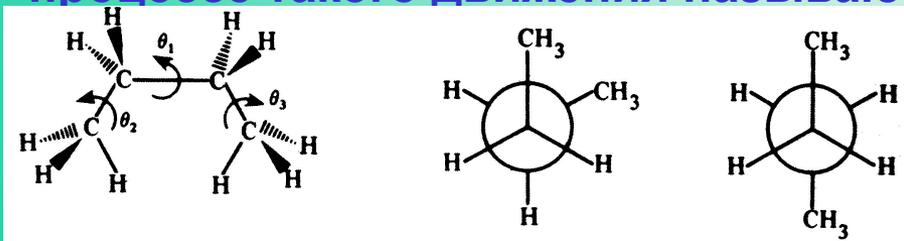
призма

Профиль  
поверхности  
потенциальной  
энергии и  
стабильные  
валентные  
изомеры  
молекулы  $C_6H_6$ ,  
отвечающие  
минимумам ППЭ

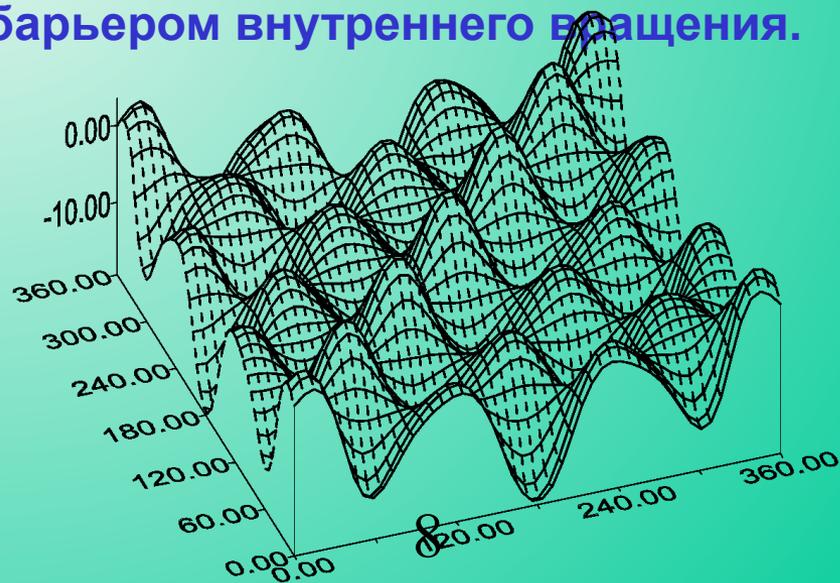
2) Молекулярная структура в пределах структурной области сохраняет одинаковую систему химических связей при разной геометрии. Если ППЭ здесь состоит из неглубоких неэквивалентных минимумов, разделенных небольшими потенциальными барьерами, различные пространственные формы молекулы, преобразуются друг в друга путем непрерывного изменения координат атомов без разрыва или образования химических связей. Они называются конформациями. Каждому минимуму соответствует своя конфигурация ядер (конформация) - *конформационный изомер или конформер*.

Если конформационные переходы между минимумами происходят постоянно - молекула *структурно нежесткая* (пример: аммиак  $\text{NH}_3$  - барьер  $\sim 24.3$  кДж/моль).

В некоторых молекулах возможно вращение отдельных групп атомов - *внутреннее вращение*. Изменение электронной энергии в процессе такого движения называют барьером внутреннего вращения.



Пример: молекула н-бутана (а) имеет два устойчивых *гош-* (б) и *транс-* (в) конформера. Транс-конформер имеет на ППЭ внутреннего вращения более глубокий минимум из-за меньшего стерического напряжения.



## Энергии вращательных барьеров (ккал/моль)

молекула	6-31G* //6-31G**	эксперимент
BH <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub>	1.9	3.1
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	3.0	2.9
CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	2.4	2.0
CH <sub>3</sub> -OH	1.4	1.1
CH <sub>3</sub> -SiH <sub>3</sub>	1.4	1.7
CH <sub>3</sub> -PH <sub>2</sub>	2.0	2.0
CH <sub>3</sub> -SH	1.4	1.3
<u>Цис</u> -HO-OH	9.2	7.0
<u>Цис</u> -HS-SH	8.5	6.8

После символа // указан базис, в котором была оптимизирована геометрия.

Молекулярная структура есть совокупность конформаций молекулы в определенной структурной области, каждая из которых обладает определенной электронной конфигурацией и распределением электронной плотности.

## 2.3 Метод Хартри-Фока для молекул

Зафиксировав ядерную конфигурацию, для анализа электронного поведения молекул достаточно рассматривать только электронное уравнение Шредингера (2.4). Чтобы получить его решение для многоэлектронной молекулы (кристалла), используют приближения, введенные в квантовой химии атома, и прежде всего - метод Хартри-Фока.

Детерминант Слейтера - приближение к N-электронной волновой функции молекулы - состоится из занятых электронами молекулярных орбиталей (МО)  $\phi_i(\mathbf{x})$ :

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

Каждая МО  $\phi_i(\mathbf{x}) = \phi_i(\mathbf{x})\eta(\mathbf{s})$  описывает поведение одного электрона в поле остальных электронов и всех ядер, т.е. является одноэлектронной.  $\phi_i(\mathbf{x})$  характеризуется своим значением энергии  $\varepsilon_i$  - собственным значением оператора Фока молекулы. Электроны заполняют МО в порядке повышения энергии молекулы.

## Полная ХФ энергия молекулы с замкнутыми оболочками

$$E = 2 \sum_1^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=1}^N [2J_{ij} - K_{ij}] + Z_a Z_b / R_{ab}$$

Замечания.

1) В минимизации энергии участвуют только занятые электронами МО, следовательно лишь они являются найденными физически обоснованно. Метод ХФ дает характеристики свободных МО, которые соответствуют возбужденным энергетическим уровням молекулы с ошибкой ~100%. Такие МО называются виртуальными.

2) В дополнение к ХФ энергии, для оптимизации геометрии молекулы и определения частот гармонических колебаний ядер, вычисляются первые и вторые производные полной энергии относительно ядерных координат. Минимум полной энергии соответствует наилучшей геометрии молекулы, а диагонализация матрицы вторых производных, (силовых постоянных) молекулы, дает частоты нормальных колебаний.

Стационарные точки энергетической потенциальной поверхности (точки, где первые производные энергии по ядерным координатам обращаются в нуль) могут быть минимумом, максимумом или седловой точкой. Анализируя расположение и типы точек, можно охарактеризовать превращения молекул в ходе химических реакций.

# Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутана

## Уравнения Хартри-Фока для молекул

Численное решение

МО ЛКАО решение уравнений ХФ и интерпретация результатов упрощается

МО электрона, который находится в данный момент вблизи некоторого ядра, должна быть близкой к соответствующей АО. Каждую МО можно представить как линейную комбинацию всех АО системы:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}(r) \quad (2.12)$$

Одна и та же АО входит в разные МО с разными коэффициентами разложения  $c_{i\mu}$

Применяя (2.12) с учетом ортонормированности МО, из условия минимума энергии получают уравнения ХФ в виде

$$\sum_{\nu=1}^N c_{i\nu} (F_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.13)$$

Элементы матрицы Фока  $F_{\mu\nu}$  в приближении МО ЛКАО имеют вид:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{j\lambda} c_{j\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (2.14)$$

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) dV_1 \quad (2.15)$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2 \quad (2.16)$$

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2 \quad (2.17)$$

$E_{\mu}$  - одно из решений секулярного уравнения

$$| F_{\mu\nu} - E_{\mu} S_{\mu\nu} | = 0 \quad (2.18)$$

Удобно ввести *матрицу зарядов- порядков связей* или *матрицу плотности P* с элементами

$$P_{\mu\nu} = \sum_{\text{занят МО}} c_{j\mu} c_{j\nu} \quad (2.19)$$

Эта матрица играет важную роль в теории химической связи, поскольку описывает распределение электронной плотности по молекуле.

Электронная энергия молекулы с закрытыми оболочками в терминах введенных обозначений записывается в методе Рутана следующим образом:

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]$$

Число одноэлектронных и двухэлектронных интегралов  
в минимальном базисе атомных орбиталей [2]

молекула	Атомные орбитали		одноэлектронные интегралы	двухэлектронные интегралы	общее число
	N	тип АО			
H <sub>2</sub>	2	1s	3	6	9
CH <sub>4</sub>	9	1s-, 2s-, 2p- АО углерода, 1s-АО водорода	45	1035	1080
бензол C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	36	1s-, 2s-, 2p-АО углерода, 1s-АО водорода	666	222111	222777

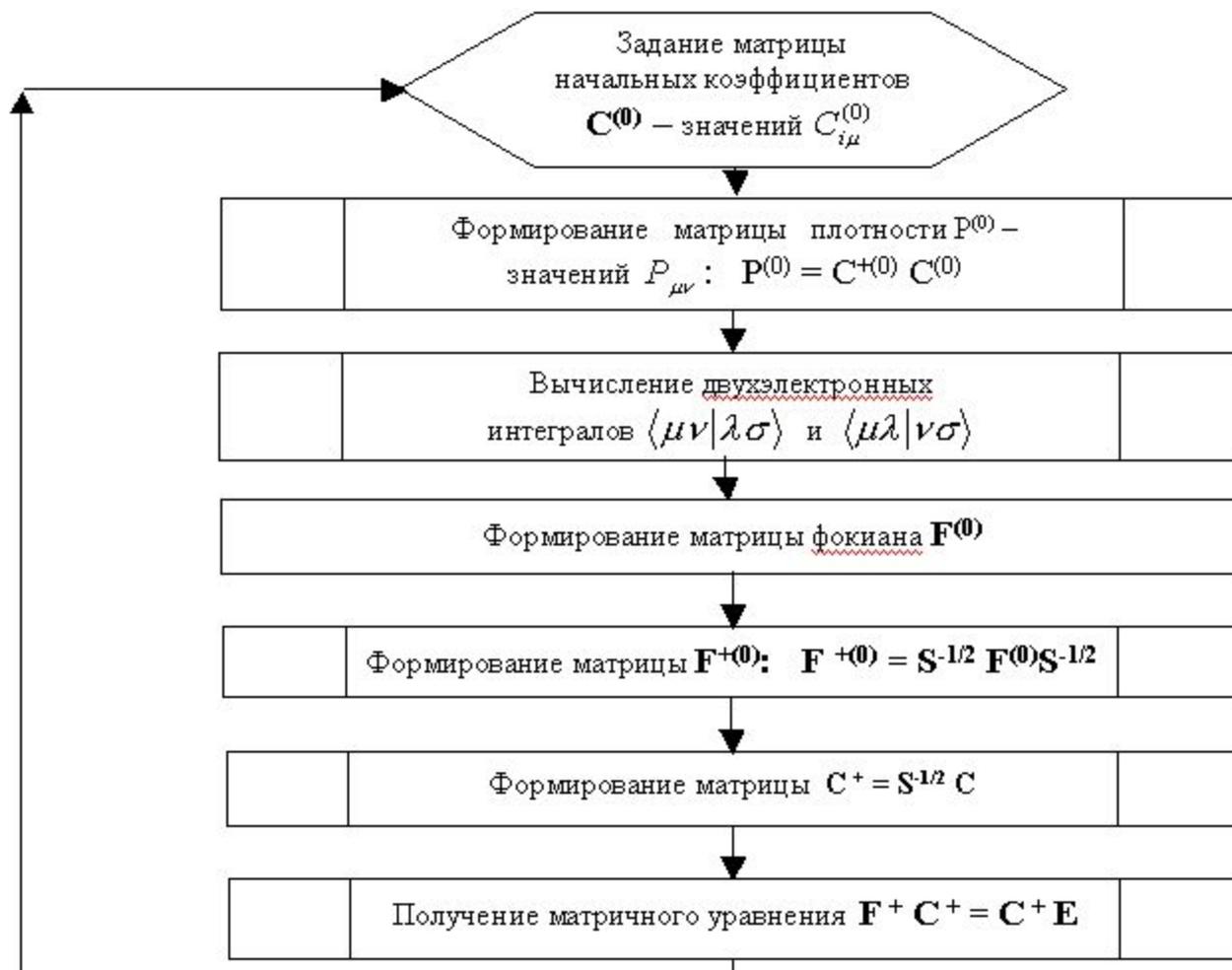
Уравнения Рутана можно переписать в матричном виде:

$$FC = SCE. \quad (2.21)$$

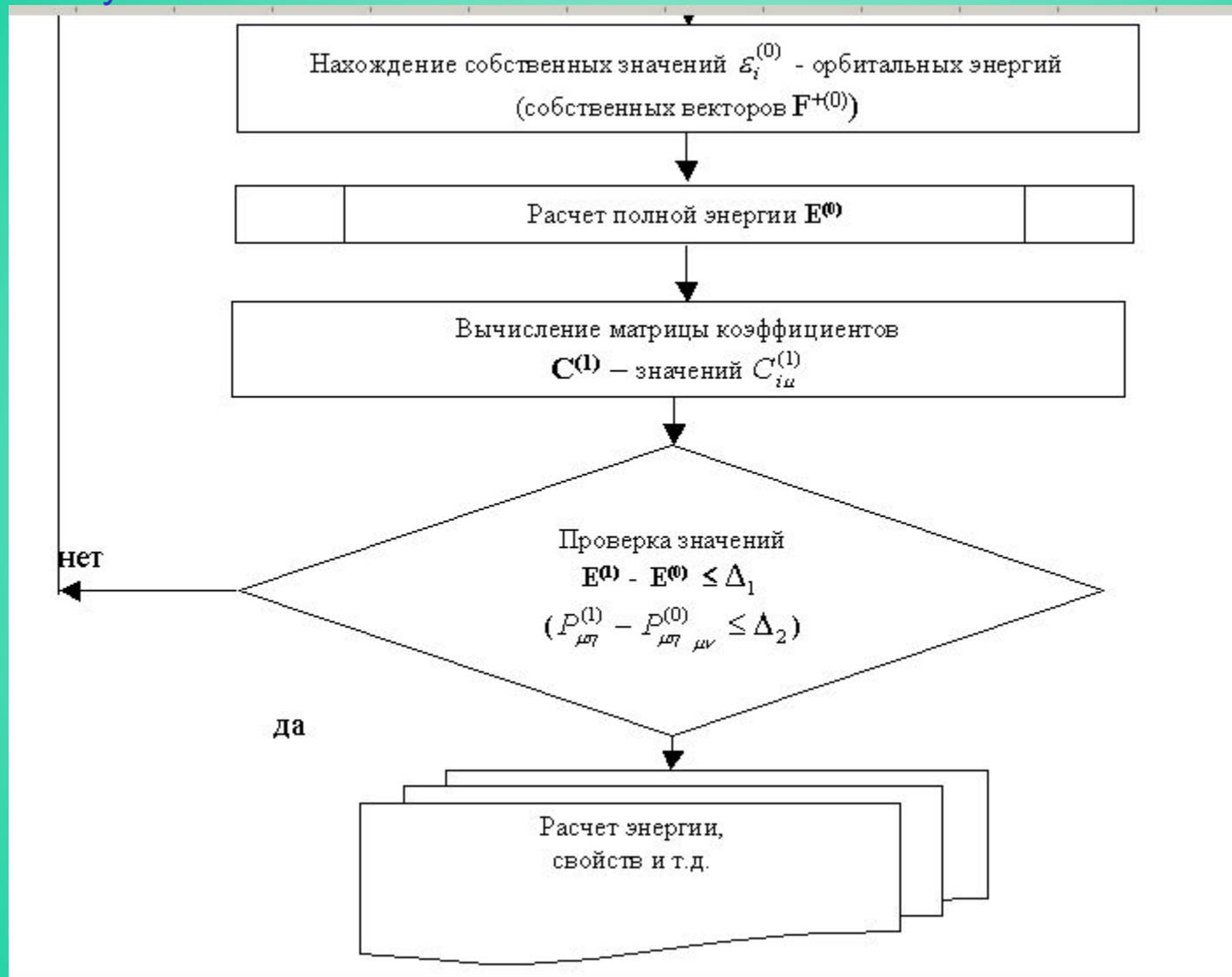
Путем унитарных преобразований  $F^+ = S^{-1/2}FS^{-1/2}$  и  $C^+ = S^{-1/2}C$  решение уравнения (23) сводится к стандартной задаче на собственные значения

$$F^+C^+ = EC^+. \quad (2.22)$$

# Блок-схема вычислительного процесса решения уравнений Рутана



# Блок-схема вычислительного процесса решения уравнений Рундана



Из-за наличия самосогласованного поля уравнения ХФ нелинейны: решения можно получить, лишь задав некоторый потенциал, обусловленный распределением электронной плотности, априорно неизвестный. Поэтому решение уравнений Рутана осуществляется тем же итерационным методом ССП, что и в случае атома. Блок-схема вычислительного процесса представлена на рис.

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$$

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$$

Вычисление двухэлектронных кулоновских  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  и обменных интегралов по АО (или по базисным функциям - см. ниже), в случае, когда расчет проводился из первых принципов, в прежние годы являлось причиной большинства практических проблем. Сейчас эти проблемы сняты современными вычислительными и компьютерными технологиями. Тем не менее, без учета симметрии число этих интегралов равно  $\approx N^4/8$ , где  $N$  - число АО, т.е. очень велико, особенно, если учесть, что все четыре орбитали  $\chi_\mu$ ,  $\chi_\nu$ ,  $\chi_\lambda$  и  $\chi_\sigma$  в общем случае центрированы на разных ядрах (для сравнения: число одноэлектронных интегралов  $n_{\mu\nu}$  равно  $\approx N^2/2$  - см. табл.).

Многоэлектронная волновая функция и энергии состояний, получаемые с помощью метода Рутана (и с помощью метода Хартри-Фока вообще), инвариантны относительно ортогонального преобразования занятых электронами спин-орбиталей. Это означает, в частности, что если вместо АО для построения МО (17) будут использованы их линейные комбинации, полученные с помощью ортогональных преобразований, то одновременно и согласовано изменятся как все одно- и двухэлектронные интегралы, так и матрица  $\mathbf{P}$ . Волновая функция (10) и энергия системы (27) при этом останутся прежними. Это очень важное свойство метода: используя его, всегда можно обеспечить концептуальную химическую трактовку результатов, например, перейти к локализованным МО, описывающим электроны связи и неподеленные электронные пары, гибридным АО и т.д.

*Ортогональным преобразованием называется преобразование, которое не меняет длин векторов и углов между ними и переводит один ортонормированный базис в другой ортонормированный. Матрица ортогонального преобразования  $T$  обладает свойствами:  $TT' = 1$ ,  $\det T = \pm 1$ .*

Введение приближения МО ЛКАО ограничивает точность метода ХФ лишь постольку, поскольку реально в расчеты включается конечное число АО. В принципе, чтобы воспроизвести точное ХФ решение, потребовалось бы использовать в разложении (16) бесконечное число функций – этот случай известен как *хартри-фоковский предел*.

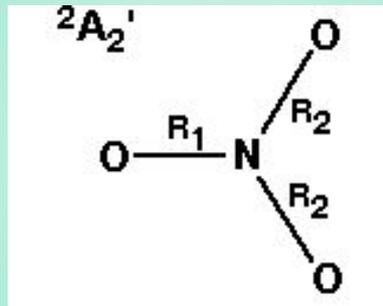
#### 4. Ограничения метода Хартри-Фока

В ряде молекулярных задач, решаемых методом ХФ, проявляется так называемая "дилемма симметрии". Дело в том, что из-за нелинейности уравнений ХФ среди решений всегда имеются такие, симметрия которых отличается от симметрии ядерной конфигурации молекулы. Класс однодетерминантных функций, обладающих надлежащей симметрией, всегда уже, чем при отсутствии симметричных ограничений. В последнем случае получают более низкое значение энергии из-за дополнительной вариационной свободы. Таким образом, в вариационной процедуре возникает дилемма: что лучше - более низкая энергия или правильная симметрия орбиталей? Пример: для правильного шестиугольника  $H_6$  при больших расстояниях между атомами существуют решения, обладающие симметрией относительно 3-го, а не 6-го порядка. Такая же ситуация встречается в полиенах.

Игнорирование кулоновской электронной корреляции приводит к избыточной нелокальности обменного потенциала (15) и, как следствие, к завышенной в 1,5-2 раза оценке ширины запрещенной зоны в твердых телах. Метод ХФ непригоден также для расчета поверхности Ферми в металлах.

## Пример проявления нарушения симметрии в методе ХФ

Чтобы получить правильную геометрию молекулы  $\text{NO}_3$  (нечетное число электронов - открытая оболочка), необходим высокий уровень расчета



Значения длин связей в нитрат-ионе:

1. Расчет по методу RHF:  $R_1 = 1.359\text{\AA}$ ;  $R_2 = 1.211\text{\AA}$ .
2. Расчет по методу MCSCF:  $R_1 = R_2 = 1.231\text{\AA}$ .
3. Экспериментальные значения:  $R_1 = R_2 = 1.24\text{\AA}$ .