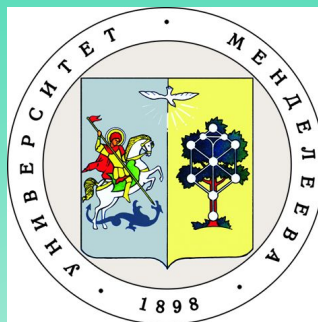




Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Кафедра квантовой химии

Компьютерное моделирование процессов нанотехнологий.

Лекция 6. Квантовая химия молекул. Электронная корреляция.

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**

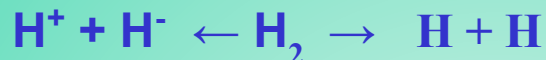
**квантовая
статистическая
механика**

**молекулярная динамика
и метод Монте-Карло**

Квантовая химия молекул.

Электронная корреляция

Метод ХФ дает для энергии диссоциации молекулы H_2 значение 2.65 эВ, тогда как экспериментальная величина равна 4.75 эВ. При рассмотрении диссоциации молекулы водорода



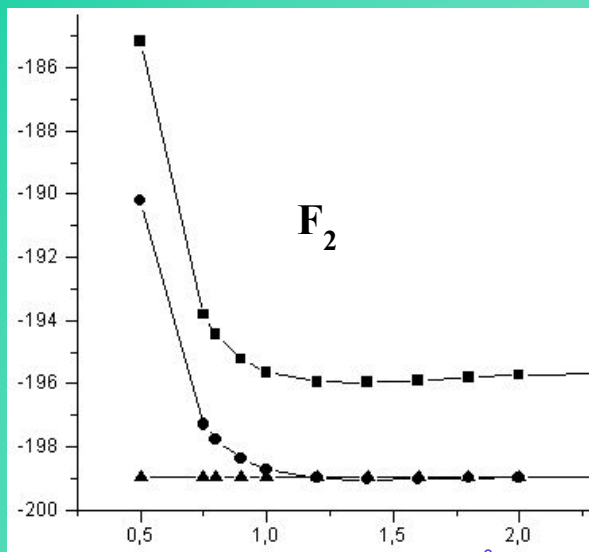
проявляется так называемая диссоциационная катастрофа: отдельные атомы водорода нельзя описать с помощью дважды занятых электронами орбиталей.

Не удастся описать и диссоциацию молекулы F_2 : ХФ энергия диссоциации оказывается отрицательной (рис.7). В неограниченном методе Хартри-Фока такой проблемы нет, однако этот метод не обеспечивает чистого спинового состояния.

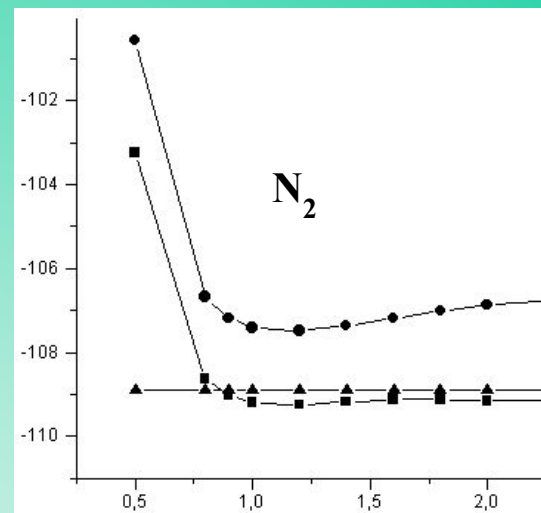
Причина - метод Хартри-Фока использует приближение независимых частиц, а межэлектронное взаимодействие учитывается в нем как сумма взаимодействий каждого электрона со средней электронной плотностью. В действительности, между всеми электронами существует мгновенное кулоновское отталкивание, то есть *их движение коррелировано*.

Изменение энергии, вызванное этими мгновенными кулоновскими взаимодействиями, называется *энергией корреляции*: $E_{\text{корреляц.}} = E_{\text{точн.}} - E_{\text{ХФ}} < 0$

(более корректно говорить о $E_{\text{корреляц.}}$, относящейся именно к данному базису).



межъядерное расстояние, Å



межъядерное расстояние, Å

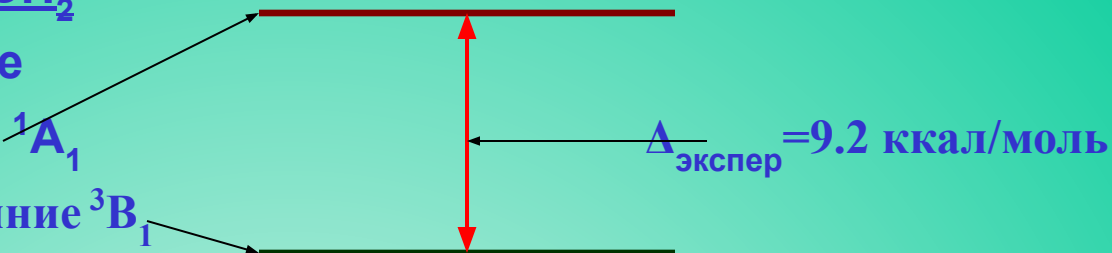
Зависимость полной энергии молекул F_2 и N_2 от межъядерного расстояния по результатам неэмпирического расчета ОХФ. Верхние кривые получены в минимальном базисе STO-3G; нижние - в базисе 6-31G* с учетом корреляции по теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка. Горизонтальные линии – удвоенная энергия отдельных атомов.

Иллюстрация: Метилен CH_2

низколежащее синглетное

возбужденное состояние 1A_1

триpletное основное состояние 3B_1



Из-за малости $\Delta\Psi_{\text{детерм}}$ дает плохое описание состояния 1A_1 :

$\Delta_{\text{ХФ}} = 25\text{-}30 \text{ ккал/моль}$. Минимум энергии достигается для 1A_1 только при смеси конфигураций, включающей комбинацию триpletного состояния и синглета с открытой оболочкой.

Метод конфигурационного взаимодействия (КВ или CI)

Разложим N-электронную волновую функцию молекулы по детерминантам Слейтера Ψ_k , описывающим систему во всех возможных электронных конфигурациях, учитывающих возможные возбуждения электрона с занятой на различные виртуальные ХФ-орбитали

$$\Psi_{\text{КВ}} = \sum a_k \Psi_k. \quad (2.23)$$

Ψ_k строится из спин-орбиталей, отвечающих основному или одному из возбужденных одноэлектронных состояний, их предварительно рассчитывают по методу ХФ и фиксируют; варьируются коэффициенты a_k .

Полный метод КВ → точное (в пределах базисного набора) решение электронного уравнения Шредингера. Для больших молекул и базисов в КВ-разложение включают лишь однократно- и двукратно-возбужденные электронные конфигурации. Это учитывает ~ 95% корреляционной энергии и понижает энергию системы на 2-3 эВ, в частности, КВ правильно описывает диссоциацию молекулы F_2 .

Преимущество метода КВ - применимость к описанию возбужденных состояний, систем с открытыми оболочками и неравновесных систем (например, диссоциирующих молекул), фотохимических реакций.

Недостатки: 1) реализация полноконфигурационного метода невозможна - приходится учитывать порядка $10^4 - 10^6$ конфигураций, каждая из которых дает вклад в энергию основного состояния лишь 10^{-3} эВ. В итоге сходимость разложения низкая, а число интегралов (матричных элементов гамильтониана между конфигурациями Ψ_0 и Ψ_k) велико.

2) расчет энергии двух молекул на большом расстоянии дает результаты, отличные от суммы их энергий, рассчитанных порознь из-за различий в выборе возбужденных конфигураций фрагментов.

Метод многоконфигурационного взаимодействия

(МКВ или МС, англ. MCSCF) - вариационный метод, в котором, в отличие от КВ, коэффициенты МО ЛКАО $c_{i\mu}$ (см. лекцию 5) самосогласованно оптимизируются одновременно с коэффициентами a_k

$$\Psi_{\text{МКВ}} = \sum a_k \Psi_k :$$

используется все активное пространство функций. Достигается хорошее приближение к многоэлектронной волновой функции, но выбор базиса и активного пространства функций сложен. Приходится отбирать конфигурации, включаемые в расчет, что превращается в отдельную задачу.

Теорема Бриллюэна позволяет снизить число вычисляемых матричных элементов гамильтониана между конфигурациями Ψ_0 и Ψ_k :
матричные элементы гамильтониана между основной Ψ_0 и однократно-возбужденной Ψ_1 конфигурациями $\langle \Psi_0 | H | \Psi_1 \rangle$ равны нулю.

Теория возмущений

В ряде задач фигурируют разные по порядку величины: отбрасывая малые величины, задачу можно сильно упростить.

Представим гамильтониан H в виде суммы гамильтониана более простой "невозмущенной" системы H_0 и малого возмущения H' :

$$H = H_0 + H'. \quad (2.24)$$

Уравнение Шредингера имеет вид

$$H \Psi = (H_0 + H') \Psi = E \Psi. \quad (2.25)$$

Пусть уравнение Шредингера для более простой системы решено, т.е. известны все собственные функции $\{ \Psi_0 \}$ гамильтониана H_0 и энергии $\{E_0\}$. Теория возмущений позволяет рассчитать поправки, связанные с возмущением H' .

Поправка 1-го порядка малости к энергии ($E = E_0 + E_1$) дается формулой

$$E_{n,1} = H'_{nn} = \int \Psi_{n,0} H' \Psi_{n,0} dx, \quad (2.30)$$

т.е. эта поправка определяется через **невозмущенные** волновые функции и матричный элемент оператора возмущения.

Поправка 1-го порядка к волновой функции равна

$$\Psi_{n,1} = \sum'_m [H'_{mn} / (E_{n,0} - E_{m,0})] \Psi_{m,0} \quad (n \neq m) \quad (2.32)$$

Условие применимости теории возмущений:

$$H'_{mn} \ll |E_{n,0} - E_{m,0}|, \quad (2.33)$$

т.е. матричные элементы возмущения должны быть меньше, чем разность энергий невозмущенных электронных уровней.

Аналогично находят поправки второго порядка:

$$E_{n,2} = \sum'_m |H'_{kn}|^2 / (E_{n,0} - E_{m,0}), \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{n,1} = & \sum'_m \sum'_k \{ [H'_{mn} H'_{kn} / (E_{n,0} - E_{m,0})(E_{n,0} - E_{k,0})] - \\ & \{ H'_{km} H'_{kn} / (E_{n,0} - E_{k,0})^2 \} \Psi_{n,0} \quad (n \neq m, k \neq n) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Поправка второго порядка к энергии основного состояния всегда отрицательна, поскольку значение $E_{n,0}$ согласно вариационному принципу минимально.

Многочастичная теория возмущений дает подход к описанию электронной корреляции: разница между точным гамильтонианом H и гамильтонианом нулевого порядка H_0 рассматривается как возмущение:

$$H = H_0 + H' = H_{\text{хф}} + H'. \quad (2.36)$$

Если H_0 - оператор Фока $\rightarrow$ теория возмущений Мёллера-Плессета (англ. MPPT), где самая низкая отличная от нуля поправка к энергии ХФ имеет второй порядок (MP2).

MP2 - приближение по времени расчета близко к методу ХФ. Поэтому возможно использование довольно широкого базиса с поляризационными и диффузными функциями. Более высокие уровни MP теории возмущений требуют большого компьютерного времени. Например, MP2 расчет энергии пентана C_5H_{12} в базисе 6-31G+d (99 базисных функций) требует в 4 раза больше времени, чем расчет по методу ХФ; MP4 требует уже в 90 раз больше времени.

Недостатки: теория возмущения MP дает невариационное решение, а потому полученное значение $E_{\text{корреляц.}}$ может оказаться завышенным.

Метод валентных связей

Метод валентных связей учитывает, что атомы в молекулах сохраняют во многом свою индивидуальность, а эффект химической связи рассматривается как возмущение, приводящее к обмену электронами и их спариванию в соответствии с требованием принципа Паули. Поэтому многоэлектронная волновая функция Ψ строится как линейная комбинация линейно-независимых антисимметризованных произведений наборов АО со спиновыми частями, выбранными по специальным правилам:

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i^{BC} \quad (2.37)$$

Отличие от метода КВ состоит в том, что здесь “исходными” строительными блоками” многоэлектронных функций являются АО всех атомов, тогда как в методе КВ - МО. Каждая функция Ψ_i^{BC} соответствует набору атомов в определенных электронных конфигурациях и называется валентной структурой (ВС). Параметры орбиталей в ВС и их веса c_i определяются с помощью вариационного принципа.

Электронное строение и свойства системы, таким образом, представляются как среднее по различным ВС, число которых может быть очень велико. В 30-е годы эта взвешенная суперпозиция валентных структур получила название резонансный гибрид, а сами ВС называются резонансными (или каноническими).

Ни одна из резонансных структур не отвечает реально существующему состоянию молекулы - только их суперпозиция! Разложение на ВС - не более чем математический прием.

То, что ВС отвечают определенным электронным конфигурациям атомов, привело к понятию валентного состояния атома - атома в электронной конфигурации, "подготовленной" для вступления в химическую связь в том или ином соединении с минимальным изменением энергии. При этом часть валентных электронов оказывается неспаренными и волновая функция атома не отвечает определенным значениям операторов L^2 , L_z , S^2 , S_z . Это означает, валентное состояние не есть стационарное или некоторое возбужденное состояние, а значит оно не будет спектроскопически наблюдаемым.

Точность учета электронной корреляции

Учет электронной корреляции и увеличение размера и гибкости базисного набора, систематически улучшают квантово-химические результаты, приближая их, в принципе, к точному ответу.

Расчетные значения синглет-триплетного расщепления уровней метилена (ккал/моль), полученные разными методами в разных базисных наборах (экспериментальное значение - 9.2 ккал/моль).

Метод/ базис	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311 G**	6-311 ++G**	6-311++ (3df,2pd)
НХФ	33.9	27.6	27.6	26.0	25.5	24.7
ОХФ	36.8	30.9	30.9	29.3	28.8	28.1
MP2	28.7	20.8	20.1	18.0	17.4	15.0
MP3	26.4	18.3	17.5	15.3	14.8	12.6
MP4D	25.3	17.1	16.3	14.1	13.5	11.3
MP4DQ	25.4	17.3	16.6	14.4	13.9	11.8
MP4SDTQ	25.2	17.0	16.2	14.1	13.5	11.4

Расчетные значения длин связей и валентных углов лишь слабо зависят от корреляционных эффектов. Ошибки в длинах связей и валентных углах, рассчитанных разными методами в DZP базисе (в сравнении с экспериментом)

Молекула	Связь/метод	HF	MP2	MP4
		Ошибка в длине связи (А)		
H ₂ O	O-H	-0.006	0.005	0.005
NH ₃	N-H	-0.011	0.002	0.004
CH ₄	C-H	-0.001	0.003	0.006
CH ₂ O	C-H	-0.005	0.003	0.008
	C=O	-0.015	0.022	0.023
Средняя ошибка		-0.009	0.013	0.015
		Ошибка в валентном угле (град.)		
H ₂ O	H-O-H	2.1	-0.1	0.0
NH ₃	H-N-H	1.5	0.0	-0.3
CH ₂ O	H-C-O	-0.3	-0.2	-0.6
Средняя ошибка		1.3	-0.1	-0.3

Расчет энергии диссоциации химических связей

Энергия диссоциации химической связи - энергия, необходимая для разрыва молекулы в том месте, где была связь. При ее расчете необходимо корректно описать весьма малые изменения в волновых функциях фрагментов, на которые диссоциировала молекула (слабые возмущения АО атомов, далеких от разорванной связи, или переход от системы с закрытыми оболочками к системам с открытыми оболочками, как в случае диссоциации H_2). Учет этих слабых возмущений эквивалентен учету электронной корреляции путем включения в расчет возбужденных электронных конфигураций.

Соответствующие вклады в энергию диссоциации различных молекул (ккал/моль) даны ниже.

Реакция	HF/6-31FG** //HF6-31G*	MP2/6-31G** //MP2/6-31G*	MP3/6-31G** //MP3/6-31G*	MP4/6-31G** //MP4/6-31G*	Экспер.
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^* + \text{H}^*$	85	101	105	106	109
$\text{LiH} \rightarrow \text{Li}^* + \text{H}^*$	32	45	48	49	58
$\text{BeH} \rightarrow \text{Be}^* + \text{H}^*$	52	52	49	47	50, 56
$\text{BH} \rightarrow \text{B}^* + \text{H}^*$	62	77	79	80	82
$\text{NH} \rightarrow \text{N}^* + \text{H}^*$	50	71	72	73	79, 85
$\text{OH}^* \rightarrow \text{O} + \text{H}^*$	67	96	96	96	107
$\text{NH}_2^* \rightarrow \text{NH} + \text{H}^*$	65	90	90	90	102
$\text{OH}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}^*$	86	119	115	116	126
$\text{CH}_3^* \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}^*$	88	110	112	112	117
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}^*$	87	109	110	110	113

Квантовая химия молекул.
Иерархия методов квантовой химии

Решение электронного уравнения Шредингера для молекулы:

метод Хартри-Фока (+ электронная корреляция)

приближение Борна-Оппенгеймера
(задается структура молекулы)

приближение МО ЛКАО

неэмпирический метод или
ab initio (из первых принципов)

выбор аналитических функций
для аппроксимации АО (базиса)

вычисление интегралов

полуэмпирический метод

минимальный базис

оценка величин интегралов

по эмпирическим данным

решение уравнений Хартри-Фока-Рутана

Иерархия методов квантовой

ХИМИИ

