

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

Компьютерное моделирование процессов нанотехнологий.

Лекция 6. Неэмпирическая квантовая химия. Базисные функции для расчетов в приближении МО ЛКАО.

⋮

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**

Неэмпирическая квантовая химия

Исходные данные: координаты и сорт ядер молекулы, число электронов и базис, в котором будет произведен расчет.

Базисные функции для расчетов в приближении МО ЛКАО

Использование аналитических (базисных) АО упрощает вычисления. Угловые части АО - угловые гармоники. Рассмотрим аналитические приближения к радиальным частям АО.

Орбитали слейтеровского типа (STO или OСТ) - приближения к радиальным составляющим точных водородоподобных АО. OСТ отвечают потенциалу центрального поля

$$V(r) = -n/r + [n(n-1) - l(l+1)]/2r^2$$

и удовлетворяют асимптотическому поведению как вблизи ядра, так и на больших расстояниях от него. При $l = -1$ OСТ переходит в АО водородоподобного атома с $\zeta = Z/n$.

В сферических координатах r, θ, φ OСТ имеют вид:

$$\psi_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \varphi) = Nr^{n^*-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

N - нормировочный множитель, ζ - орбитальная экспонента, Y_{lm} - сферическая гармоника, n, l и m - квантовые числа.

-OСТ с $l > 1$ - безузловые;

-OСТ с одинаковыми l , но разными n , неортогональны.

Орбитали гауссового типа (GTO или ОГТ) упрощают вычисление многоцентровых кулоновских и обменных интегралов. ОГТ отвечают потенциалу центрального поля

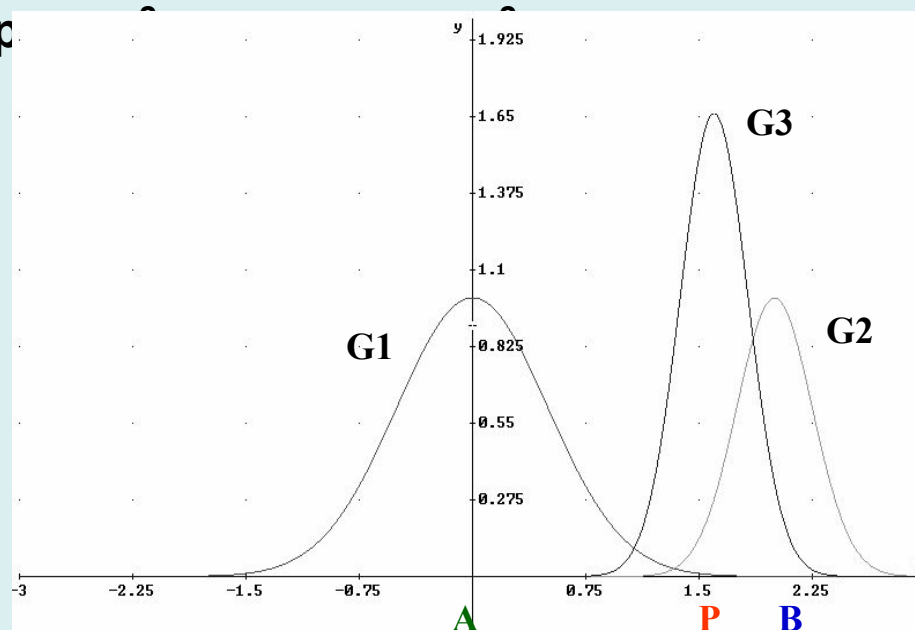
$$V(r) = 2\alpha^2 r^2 + [n(n-1) - l(l+1)]/2r^2.$$

ОГТ с одинаковыми l , но разными n , не ортогональны (как и ОСТ).

Важное свойство ОГТ: произведение двух гауссиан, центрированных в точках A

(A_x, A_y, A_z) и $B(B_x, B_y, B_z)$, есть гауссиан, центрированный в точке $P = (\alpha_1 A + \alpha_2 B) / (\alpha_1 + \alpha_2)$, лежащей на линии AB :

$$\exp(-\alpha_1 r_A^2) \exp(-\alpha_2 r_B^2) = \exp(-\alpha_P r_P^2).$$



Произведение гауссиан $G1 = \exp(-2x^2)$ (с центром в точке A) и $G2 = \exp(-8(x-2)^2)$ (с центром в точке B) есть третий гауссиан $G3 = \exp(-10x^2 + 32x - 32)$, центрированный в точке P

Форма ОСТ легко аппроксимируется суммой ОГТ с различными экспонентами и коэффициентами. Поэтому в квантово-химических расчетах используются, как правило, базисные наборы из ОГТ.

Декартовы ОГТ в координатах x , y , и z имеют вид

$$G(\alpha, l, m, n; x, y, z) = N e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n$$

n , l , и m определяют угловую часть функции в декартовых координатах.

Сумма $(l+m+n)$ аналогична угловому квантовому числу для атомов и используется, чтобы обозначать функции s-типа ($l=0$), p-типа ($l=1$), d-типа ($l=2$), f-типа ($l=3$), и т.д.

$1s = N e^{-\alpha r^2}$	$3d_{xx} = N e^{-\alpha r^2} x^2$	$3d_{yz} = N e^{-\alpha r^2} y z$
$2p_x = N e^{-\alpha r^2} x$	$3d_{zz} = N e^{-\alpha r^2} z^2$	$3d_{xy} = N e^{-\alpha r^2} x y$
$2p_y = N e^{-\alpha r^2} y$	$3d_{yy} = N e^{-\alpha r^2} y^2$	$3d_{xz} = N e^{-\alpha r^2} x z$
$2p_z = N e^{-\alpha r^2} z$		

Декартовы ОГТ называют гауссовыми примитивами. Это - не орбитали, а простые и удобные математические функции. Недостаток ОГТ - их поведение вблизи и вдали от ядра отличается от поведения водородоподобных АО.

Первые базисные наборы были построены из ОГТ так, чтобы лучше всего описывать ОСТ. Сейчас базисные наборы непосредственно строят из линейных комбинаций ОГТ и из сгруппированных (контрактированных) ОГТ (CGTO или СОГТ): $\mathbf{g} = \sum \mathbf{a}_i \mathbf{G}_i$.

«Группировка» (контракция, сжатие) означает, что функция g_j используется как базисная функция, т.е. $\chi = \sum \mathbf{c}_j g_j$. Каждая СОГТ имеет свои собственные фиксированные коэффициенты \mathbf{a}_i и экспоненциальные множители в примитивах \mathbf{G}_i .

Контракция уменьшает время вычисления интегралов в методе Рутана, зависящее от 4-ой степени числа базисных функций.

Номенклатура базисных наборов

1) Структура базисного набора может быть определена для АО отдельных атомов (Фудзинага, Даннинг): СОГТ получают, аппроксимируя одну ОСТ с $\xi=1.0$. Затем экспоненты в ОГТ умножают на ξ^2 из ОСТ. ξ подбирают оптимальным для данной молекулы.

Такие базисы обозначают **STO-nG** (n-число примитивов в СОГТ). Экспоненты гауссиан для базисных функций, описывающих орбитали с тем же самым основным квантовым числом (например, для 2s и 2p функций), берутся одинаковыми.

Терминология, используемая для базисов атомного типа

Минимальный базисный набор – используется только одна функция на пару электронов остова и одна функцию на каждую валентную АО в основном состоянии. Учитываются все АО частично занятых подболочек т.е. валентные АО s- и p-типа для элементов первых 2 групп периодической системы: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Так, для атомов Li и Be имеется 2 СОГТ s-типа и 1 СОГТ p-типа (Be). Минимальный базисный набор для S атома имеет 3 СОГТ s-типа и 2 СОГТ p-типа.

Минимальный базисный набор называют также *одноэкспоненциальным* или *единичным зета набором* (SZ, где Z означает экспоненциальный множитель).

Расширенный базисный набор - используя две, три и т.д. функций на одну орбиталь: можно добиться лучшего описания МО. Соответственно, различают двух- (дубль-зета -DZ), трехэкспоненциальный (TZ) и т.д. базисы.

Валентно-расщепленный (SV) базисный набор. При образовании химической связи валентные АО более подвержены воздействию других атомов, чем внутренние (остовные) орбитали. Поэтому для их описания требуются большее количество базисных функций (число примитивов может оставаться тем же).

Поляризационные и диффузные функции. При описании химической связи СОГТ, полученные из атомных ХФ расчетов, дополняют другими функциями. Поляризационные функции имеют более высокие значения I чем в занятой АО соответствующего атома. Экспоненты для них определяют в расчетах молекул (т.к. в атомах соответствующие АО не заняты электронами).

Диффузные функции важны для правильного описания анионов и слабых связей (например водородных связей), для вычислений дипольного момента, поляризуемости, и т.д. Это гауссианы с очень маленькими экспонентами, медленно спадающие с расстоянием от ядра. Диффузный гауссиан имеет обычно s- и p-тип.

"Зета" терминология применяется и для поляризационных функций. Так, DZP означает двухэкспоненциальный базис плюс поляризационные функции, TZP – трехэкспоненциальный базис плюс поляризация, и т.д. Иногда число поляризационных функций обозначается как TZDP или TZ2P, TZ + 2P: тройной зета базис плюс двойная поляризация.

Базисные наборы Попла - структура базисного набора задается для целой молекулы, а не для отдельных атомов и обозначается $n-ijG$ или $n-ijkG$:

n - число примитивов для внутренних оболочек;

ij (DZ наборы) или ijk (TZ наборы)- число примитивов для СОГТ валентных оболочек.

Число примитивов s-типа и p-типа для одной и той же электронной оболочки одинаково, они имеют одинаковые экспоненты, но коэффициенты для s- и p-типа сжатий различны.

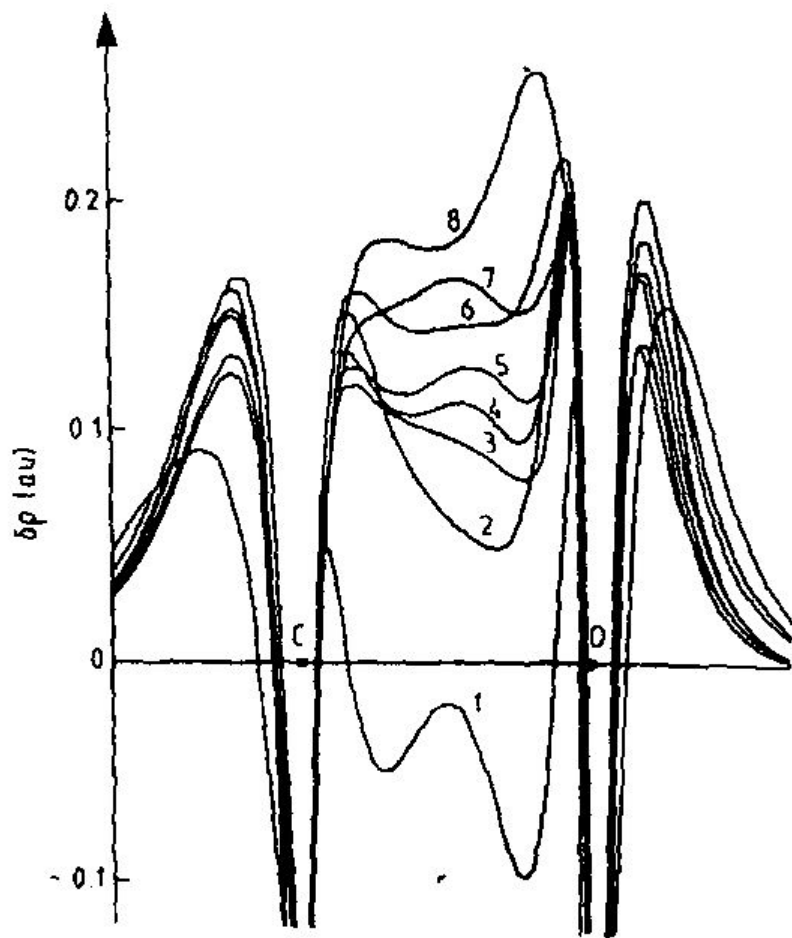
Базисные наборы Попла могут также быть расширены за счет включения поляризационных функций (d-типа для неводородных атомов и p-типа для атомов водорода) и диффузных функций (по 1 диффузному гауссиану s- и p-типа с одинаковыми экспонентами для тяжелых атомов и 1 диффузного гауссиана s-типа для водорода).

Некоторые рекомендуемые базисные наборы Попла для молекул, содержащих атомы с $Z \leq 9$

Базисный набор	Описание	Число базисных функций	
		Неводородные атомы	Водород
STO-3G	Минимальный базисный набор (полуколичественные результаты в больших системах).	5	1
3-21G	Двухэкспоненциальные базисные наборы.	9	2
6-31G(d) [6-31G*]	Добавлены поляризационные функции для неводородных атомов. Расчеты систем средней сложности.	15	2
6-31G(d,p) [6-31G**]	Добавлены также поляризационные функции водородов. Используется, если участие водородных атомов важно (пример - вычисление энергий связи)	15	5
6-31+G(d) [6-31+G*]	Добавлены диффузные функции (анионы, возбужденные состояния).	19	2
6-31+G(d,p) [6-31+G**]	Добавлены диффузные p-функции водорода.	19	5
6-311+G(d,p) [6-311+G**]	Трехэкспоненциальный базисный набор. Добавлены валентные функции (по три s- и p- функции).	22	6

Базисные наборы, рекомендуемые для описания свойств молекул

Свойства	Базис	Комментарии
Молекулярная геометрия	DZ	Исключение - расчет диэдральных углов и геометрии пирамидальных структур, где необходимо использовать поляризационные функции
Силовые постоянные	DZ	Учет поляризационных функций слабо влияет на результат
Вращательные барьеры	Минимальный	Исключение - молекулы с осью вращения, пронизывающей два гетероатома (например, C-N): в этом случае требуется базис DZ + P
Инверсионные барьеры	DZ+P	Учет электронной корреляции результат расчета не улучшает
Химическая связь Энергии реакций	DZ+P	Для реакций, в которых связи в реагентах сохраняются и в продуктах (переходных состояниях) достаточен метод Хартри-Фока. В ином случае необходим учет электронной корреляции
Взаимодействие ионов и диполей; Н-связь	DZ+P	Для расчетов анионов и их взаимодействий включение диффузных функций обязательно
Внутри- и межмолекулярные взаимодействия	Расширенный	Необходимы как поляризационные, так и диффузные функции и учет энергии корреляции электронов



Деформационные электронные плотности молекулы CO (разности между электронной плотностью молекулы и плотностями составляющих ее атомов), вычисленные с использованием следующих базисных наборов:

- .SZ;
- .DZ;
- .TZ;
- .DZ+DP;
- .TZ+DP;
- .TZ+2DP;
- .TZ+DP+FP;
- .TZ+2DP+2FP.

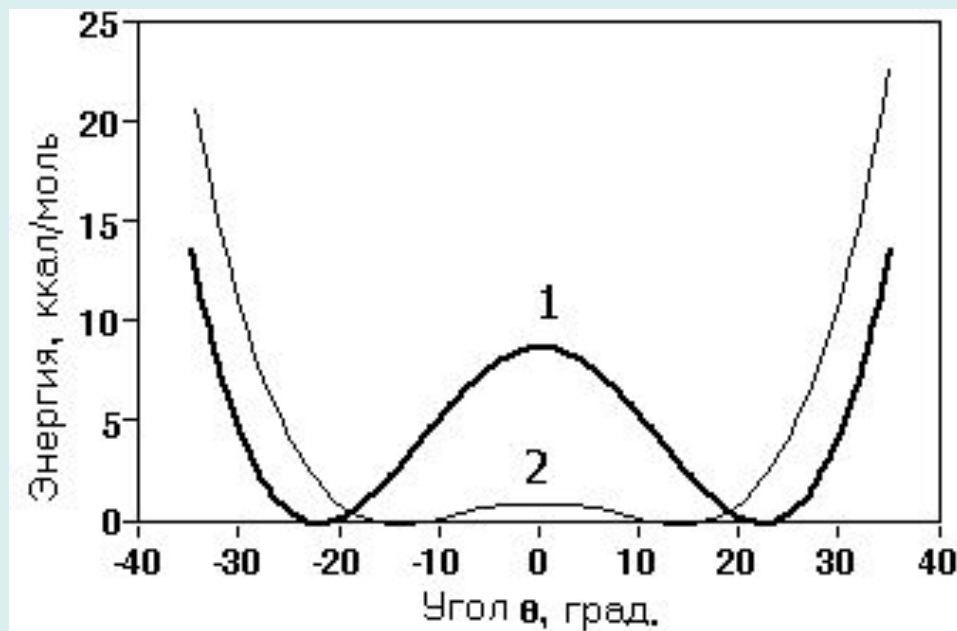
Рассчитанные в различных базисах и экспериментальные характеристики

МОДЕЛЬ СО

Базис	R_e $a_e=1$	ω_e см^{-1}	D_e Эв	μ_0^a Дебай	градиент электрического поля на ядре	
					C	O
DZ	2.175	2003	10.196	+0.259	0.745	0.637
DZD	2.137	2179	11.817	-0.076	0.819	0.661
DZDF	2.136	2183	11.914	-0.072	0.845	0.700
TZ	2.182	1985	10.329	-0.060	0.921	0.606
TZD	2.139	2154	11.785	-0.230	0.985	0.676
TZDD	2.135	2152	11.808	-0.218	0.983	0.693
TZDF	2.132	2170	11.911	-0.197	1.001	0.730
TZDDF	2.132	2167	11.929	-0.220	1.002	0.730
QZ	2.177	2012	10.502	-0.104	0.858	0.571
QZDDF	2.132	2173	11.966	-0.243	0.980	0.744
численный	2.128	2174	12.084	-0.241	0.9691(5)	0.7559(5)
XФ расчет	2.13	2170	12.0	-0.24	-	-
эксперимент	2.132	2170	11.2	-0.122	-	-

R_e – равновесное межъядерное расстояние, ω_e – собственная частота колебаний, D_e - энергия диссоциации, μ_0^a – дипольный момент.

Роль поляризационных функций при расчете инверсионного барьера нежесткой молекулы NH_3



Потенциальные кривые инверсии молекулы аммиака. Расчет проводился ограниченным методом Хартри-Фока: 1 - в базисе 6-31G*, 2 - в базисе 6-31G (<http://www.tc.cornell.edu/Edu/Quantum>)

Существуют алгоритмы, позволяющие, достичь для энергии, потенциалов ионизации и сродства к электрону точности, соответствующей расчету в базисе 6–311+G**(2df) с оптимизацией геометрии и учетом по теории возмущений всех одно–, двух–, трех– и четырехкратно возбужденных конфигураций. В основе этих схем лежит замеченная аддитивность энергии:

$$E[\text{MP3/6–31G}^{**}] \approx E[\text{MP3/6–31G}] + \{E[\text{HF/6–31G}^{**}] - E[\text{HF/6–31G}]\}.$$

Геометрия (и частоты) в этих схемах оптимизируются на уровне расчета MP2/6–31G*, а затем при фиксированной геометрии проводят расчеты с учетом возбужденных конфигураций высших порядков.

Поплом с сотр. предложили схемы, известные как Gaussian–1 (G1) и Gaussian–2 (G2). В схеме G1 при расчете корреляционной энергии используется базис 6–311G**(2df, p):

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}}^{\text{G1}} = & E(\text{MP4/6 – 311G}^{**}) \\ & + E(\text{MP4/6 – 311 + G}^{**}) - E(\text{MP4/6 – 311G}^{**}) \\ & + E(\text{MP4/6 – 311G}^{**}(2\text{df})) - E(\text{MP4/6 – 311G}^{**}) \\ & + E(\text{QCISD(T)/6 – 311 + G}^{**}) - E(\text{MP4/6 – 311G}^{**}) \end{aligned}$$

В схеме G2 корреляционная энергия определяется в базисе 6–311+G(3df, 2p). В итоге удается достичь точности расчета энергии атомизации ~ 4 кДж/моль, а теплоты образования ~ 10 кДж/моль.