



РХТУ им. Д.И. Менделеева
курс «Основы квантовой химии»

Лекция № 4

**«Методы решения электронного
уравнения Шредингера»**

лектор – проф. М.В. Венер

В расчетных методах квантовой химии широко применяется приближение Борна-Оппенгеймера (лекция № 3). Оно позволяет заменить стационарное уравнение Шредингера (УШ) двумя другими уравнениями: электронным и ядерным УШ, которые решаются последовательно. В данном курсе будет рассмотрено только **электронное УШ**.

При решении электронного УШ применяется ряд приближений, которые кратко изложены ниже на примере систем с четным числом электронов N , т.е. атомов и молекул с замкнутой электронной оболочкой.

Приближение независимых частиц

Решение электронного УШ затруднено наличием оператора энергии взаимодействия электронов:

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.1)$$

здесь r_{ij} – расстояние между электронами i и j .

Хартри представил многоэлектронную волновую

функцию $\phi(r)$ в виде:

$$\phi(r) = \mathbf{X}_1(r_1)\mathbf{X}_2(r_2)\cdots\mathbf{X}_N(r_N) \quad (4.2)$$

т.е. поведение каждого электрона не зависит от поведения остальных электронов.

Метод самосогласованного поля

Используя (4.2), Хартри заменил оператор (4.1) на эффективный электронный потенциал, описывающий взаимодействие электрона i с другими электронами j , и зависящий только от координаты электрона i . Это дает возможность **разделить переменные в сферической системе координат**. Для атома с зарядом ядра Ze получают систему одноэлектронных Гамильтонианов:

$$\mathbf{h}_i^{\text{ССП}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_j^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j, \quad (4.3)$$

где $j = 1, 2, N-1$.

Последний оператор в (4.3) описывает отталкивание между электронами i и j , усредненное по всем положениям электрона j .

Для того, чтобы провести усреднение $\langle \dots \rangle$, надо уже **знать** функции, описывающие электроны $j \neq i$! Как это сделать?

Задаются некоторым набором N одноэлектронных функций $\chi_j^0(\mathbf{r}_j)$, максимально близких к правильным $\chi_j^f(\mathbf{r}_j)$. С их помощью вычисляют интеграл

$$\left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) d\mathbf{v}_j$$

и строят оператор $(\mathbf{h}^0_j)^{\text{ССП}}$. Затем решают набор одно-
электронных уравнений Хартри (4.3). Полученные
решения $\chi^1_j(r_j)$ используют, чтобы построить
"исправленный" оператор $(\mathbf{h}^1_j)^{\text{ССП}}$, вновь решают
систему уравнений, но теперь – с $(\mathbf{h}^1_j)^{\text{ССП}}$ и т.д.
Этот процесс называется самосогласованием, а
результатирующее поле – **самосогласованным полем**

ССП, в английской литературе - **SCF**.

Одноэлектронные функции $\chi^0_j(r_j)$ можно рассматривать
как **базисные функции**.

Детерминант Слэйтера

Многоэлектронная волновая функция $\phi(r)$ системы с замкнутой оболочкой, может быть описана единственным детерминантом Слэйтера (лекция 3). Для таких систем детерминант Слэйтера состоит из дважды занятых электронами (с противоположными спинами) орбиталей, число которых равно **половине числа электронов**, то есть $N/2$.

Метод Хартри-Фока

Аппроксимация многоэлектронной волновой функция единственным детерминантом Слэйтера использование при её нахождении приближения ССП приводят к методу Хартри-Фока.

Исходное электронное УШ преобразуется в набор одноэлектронных уравнений, в которых точный гамильтониан заменен на оператор Фока F :

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (4.4)$$

Как выглядят орбитали?

Приближение МО ЛКАО

- Молекулярная Орбиталь –
Линейная Комбинация Атомных Орбиталей:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}(r) \quad (4.5)$$

M атомных орбиталей (АО) χ_{μ} называются базисным набором (базисом),

$c_{\mu i}$ – коэффициент при АО χ_{μ} в i -й МО

Выбор базисных АО

$$\chi_{\mu}(r)$$

- Должны давать хорошее приближение к истинной ВФ (например, возле ядер и на больших расстояниях от них);
- Должны допускать аналитическое вычисление интегралов;
- Полное число базисных функций не должно быть слишком большим.

- АО состоит из угловой и радиальной частей.
- В качестве угловой части используются сферические гармоники Y_{lm} .
- Поэтому задание базиса АО — задание радиальных частей АО.

Традиционно используются 2 типа **базисных функций**:

ОСТ (STO) – орбитали слейтеровского типа

ОГТ (GTO) – орбитали гауссова типа

ОСТ (STO)

Функции STO – точные решения для радиальных частей орбиталей водородоподобного атома.

$$\chi \sim e^{-\alpha r}$$

Имеют «правильное» поведение как вблизи ядра, так и на больших расстояниях от него.

Но... не подходят для быстрого вычисления двухцентровых интегралов.

ОГТ (GTO)

$$\chi \sim e^{-\alpha r^2}$$

- Допускают быстрое вычисление интегралов (более удобны в вычислениях).
- Не имеют физического смысла.
- Неправильные асимптотики ($r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$).

Общее резюме

- Более физические и «правильные» STO мало пригодны для вычислений.
- Нефизические с неправильной асимптотикой GTO более удобны для расчетов.

Поэтому требуется больше гауссиан (или примитивных ГО), чем STO для описания ВФ с одинаковым качеством

Метод Хартри-Фока-Рутана.

- Базисные функции, обычно центрированы на атомах (**Атомные Орбитали**).
- АО «образуют» **базис** для представления МО.
- Из МО (а значит, из АО) строится полная электронная ВФ.
- Все уравнения записываются с помощью базисных функций.

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

Уравнения Хартри-Фока.

Подставим в них разложение МО по АО.

$$\hat{F}\sum_{\mu=1}^M c_{\mu i}\chi_{\mu} = \varepsilon_i\sum_{\mu=1}^M c_{\mu i}\chi_{\mu}$$

В обозначениях

Дирака

умножим на χ_{ν}^* и проинтегрируем

$$\sum_{\mu=1}^M \langle \chi_{\nu} | \hat{F} | \chi_{\mu} \rangle c_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M \langle \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \rangle c_{\mu i}$$

Обозначим

$$F_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu | \hat{F} | \chi_\mu \rangle \quad S_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle$$

$S_{\nu\mu}$ – матрица интегралов перекрывания, её элементы говорят о степени пространственного перекрывания АО χ_ν и χ_μ .

$$\sum_{\mu=1}^M F_{\nu\mu} c_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M S_{\nu\mu} c_{\mu i}$$

Матричная форма уравнений Хартри-Фока-Рутана

$$F\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad \Rightarrow \quad \mathbf{FC} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{SC}$$

\mathbf{F} – матрица Фока с элементами $F_{\nu\mu}$,

\mathbf{S} – матрица перекрывания с элементами $S_{\nu\mu}$,

\mathbf{C} – матрица, состоящая из коэффициентов $c_{\mu i}$
для i -й МО и μ -й АО,

$\boldsymbol{\varepsilon}$ – диагональная матрица орбитальных энергий.

При решении уравнений Хартри-Фока-Рутана, кроме **интеграла перекрывания**, необходимо вычислять **большое число одноэлектронных**

$$h_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(1) | h | \chi_{\nu}(1) \rangle = \int \chi_{\mu}(1) h \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (4.6)$$

и **двухэлектронных интегралов**:

$$\begin{aligned} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle &= \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) (1/r_{12}) \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle &= \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) (1/r_{12}) \chi_{\nu}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (4.7)$$

АО χ_{μ} , χ_{λ} , χ_{ν} и χ_{σ} могут принадлежать (быть центрированы) на разных атомах.

Методы решения электронного уравнения Шредингера.

Неэмпирические (*ab initio*) методы расчета

(лабораторная работа № 1)

- Полуэмпирические методы расчета

(лабораторная работа № 2)

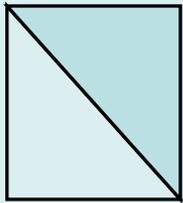
- Методы теории функционала плотности (DFT)

(в полугодовом «коротком» курсе не рассматриваются)

Основная проблема – расчет интегралов на АО

Молекула CO – самый простой базисный набор (минимальный базис):

$$M = 2 (1s) + 2 (2s) + 6 (2p) = 10 \text{ АО}$$



$$\langle \nu | \mu \rangle \quad L = \frac{M(M+1)}{2} = 55 \sim \frac{M^2}{2}$$

$$\langle \nu\lambda | \mu\sigma \rangle \quad K = \frac{L(L+1)}{2} = 1540 \sim \frac{M^4}{8}$$

$$M = 40 \quad \longrightarrow \quad L = 820 \text{ и } K = 33610$$

Неэмпирические методы расчета:

(1) Орбитали слейтеровского типа (STO) обычно аппроксимируются орбиталями гауссова типа (ОГТ).

Это обуславливает использование различных базисных наборов.

(2) Вычисляются все интегралы.

Типы базисных наборов (по числу базисных функций)

Минимальный базисный набор – используется только одна функция на пару электронов остова и одна функция на каждую валентную АО в основном состоянии.

1 базисная функция (1s) для водорода.

5 базисных функций (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) для элементов второго периода.

Обозначения: STO-NG и SZ.

Расширенный базисный набор

Используя две, три и т.д. функций на одну орбиталь:
можно добиться лучшего описания МО.

Обозначения: **DZ** (Double-Zeta), **TZ** (Triple-Zeta).

Валентно-расщепленный базисный набор (разновидность расширенного)

Для остовных орбиталей используется одна, а для валентных - большее количество базисных функций.

Обозначения: **6-31G**, **6-311G**

Базисные наборы описаны в файле **BasisFunc.pdf**,
который был выслан всем студентам 13.03.2020.

Точность *ab initio* методов

Ошибки *ab initio* расчета в основном обусловлены недостаточно полным учетом электронной корреляции лекция 5) и неполнотой базисного набора АО.

Расчет ХФ или MP2 в базисе DZP или 6-31G*:

- длины связей (0.01-0.02 Å) , валентные углы – (1 %);
- барьеры конформационных переходов < 2 кДж/моль.

Полуэмпирические методы квантовой химии

Рассматриваем методы на основе приближения ХФ. В методе ХФ основные затраты — расчет интегралов межэлектронного взаимодействия $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$. Их число пропорционально N^4 (N – число базисных функций).

ИДЕЯ!!!!

Заменяем часть интегралов параметрами из эксперимента, нулями (если они малы) или считаем по простым приближенным формулам.

Общие требования к полуэмпирическим методам

Хотим...

- 1. Высокая скорость расчета БОЛЬШИХ систем.**
- 2. Надежные результаты.**
- 3. Легко интерпретируемые результаты.**
- 4. Высокая универсальностью и легкая оптимизация (параметризация) под выбранную задачу.**

Увы, не всё из этого выполнимо

Общие приближения полуэмпирических методов

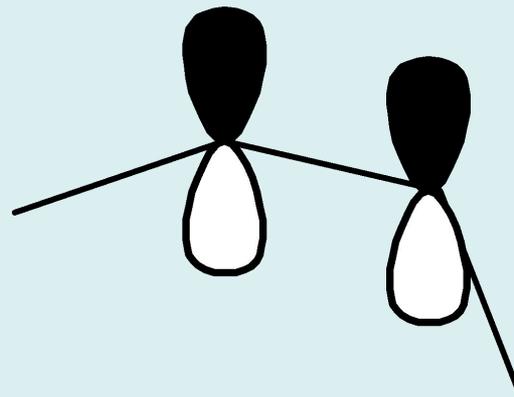
- 1) Валентное приближение.
Явно рассматриваются только валентные электроны
- 2) Минимальный базисный набор ортогональных АО.
- 3) Приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДЦ).

Вместо точного оператора Фока используют приближенный

Приближение НДП

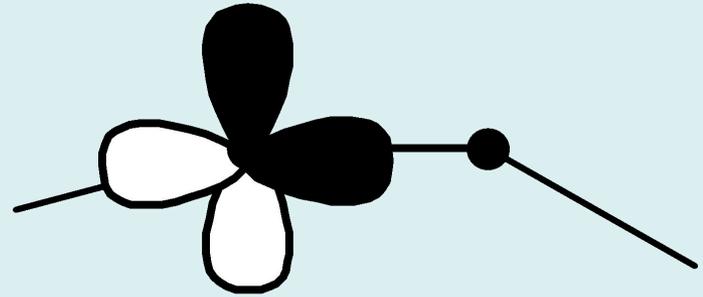
- 1) АО экспоненциально затухают с удалением от ядра. Если орбитали центрированы на разных атомах A и B , то *дифференциальное перекрывание* считаем нулевым:

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu_A | \nu_B \rangle = 0$$



2) Если АО принадлежат одному атому, то они ортогональны и

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu_A | \nu_A \rangle = 0$$



3) Только для одинаковых орбиталей одного и того же атома

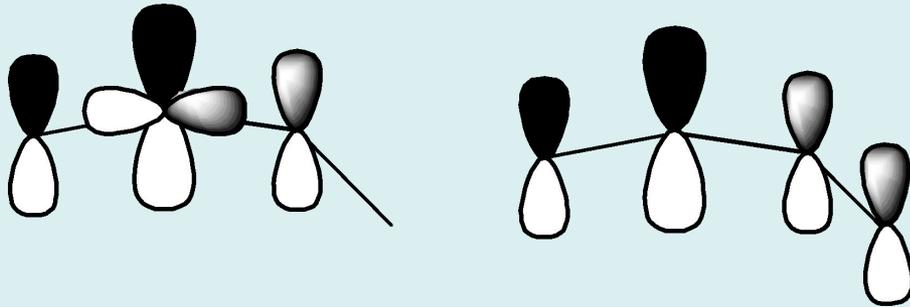
$$S_{\mu\nu} = \langle \mu_A | \mu_A \rangle = 1$$

В результате применения приближения НДП

Матрица перекрывания S становится единичной.

В результате применения приближения НДП

Все трех- и четырехцентровые кулоновские и все обменные интегралы исчезают:



$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$$

$$\delta_{\mu\nu} = 1 \text{ при } m = n; \delta_{\mu\nu} = 0 \text{ при } m \neq n$$

4-хмерный массив данных превращается в двумерный.

Плата за резкое упрощение.

- (1) Появляется большое количество параметров, численные значения которых находят из эксперимента или неэмпирического расчета
- (2) Сложности с последовательным введением d-АО

В результате:

введено **много** различных полуэмпирических методов, область применимости которых весьма **ограничена**, в смысле расчетных свойств и типа соединений.

Метод MNDO (МПДП)

Modified Neglect of **D**iatomic **O**verlap

(Модифицированное Пренебрежение **Д**вухатомным
Перекрыванием)

В отличие от методов CNDO/2 — INDO использует параметры, зависящие от свойств отдельных атомов, а не их парных комбинаций, как было ранее.

При создании надеялись описать отталкивание неподеленных электронных пар. Получилось!!!

Хорошо воспроизводит теплота образования – это параметризуемое свойство метода.

Плохо описывает водородные связи.

Методы AM1 и PM3

Специально параметризованы для описания водородных связей.

AM1 (Austin Model 1) – разработана в Техасе),

PM3 (Parameterised Method 3 – параметризация по 657 молекулам)

Полуэмпирические методы, учитывающие электронную корреляцию, CNDO/S и INDO/S

Они параметризованы для расчетов электронных спектров органических молекул.

При этом используется комбинация полуэмпирических методов и приближения КВ-1 (CIS), лекция № 5.

Точность полуэмпирических методов

- Зависит от близости объекта расчета и соединений, используемых в параметризации.
- Зависит от рассчитываемого свойства.
- В общем случае результат полуэмпирического расчета может быть очень плохо предсказуем.