

Введение

Квантовая химия

что она изучает и какое место занимает в химии ?

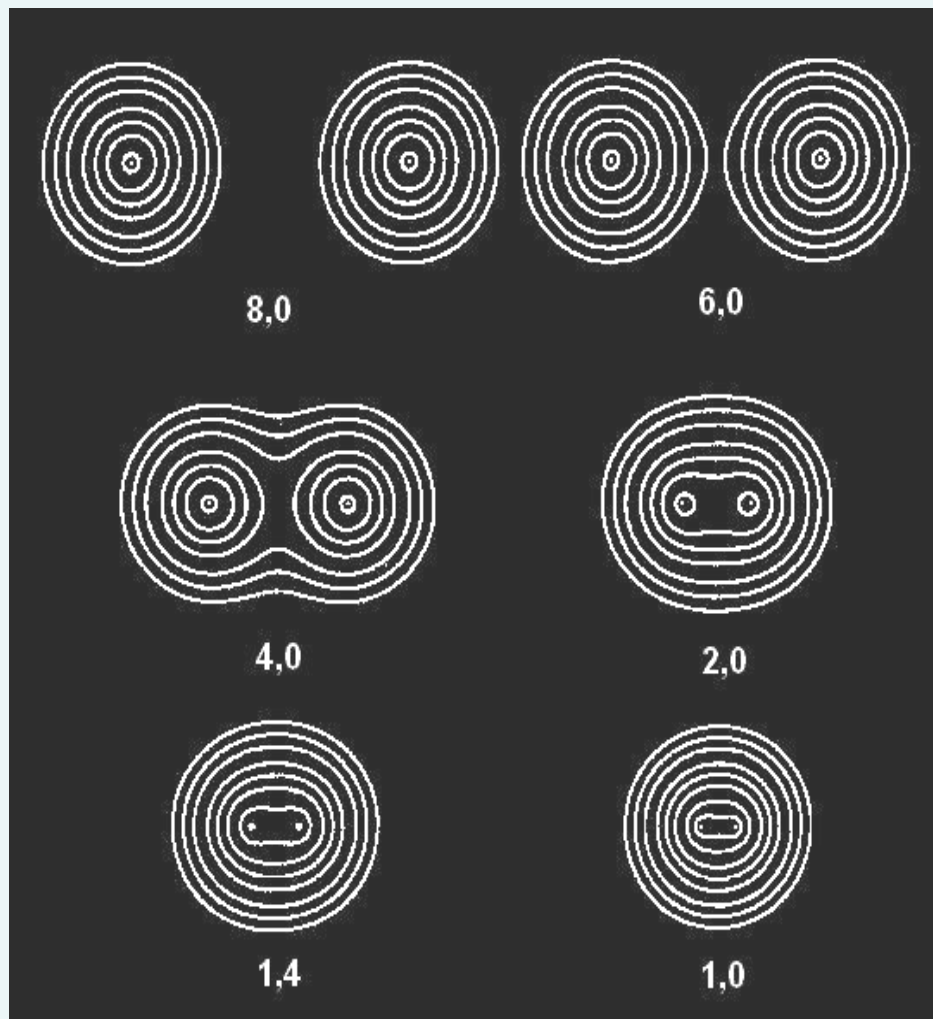
Конспекты лекций и инструкции для расчетных занятий в формате pdf размещены на сайте :

<http://quant.distant.ru>

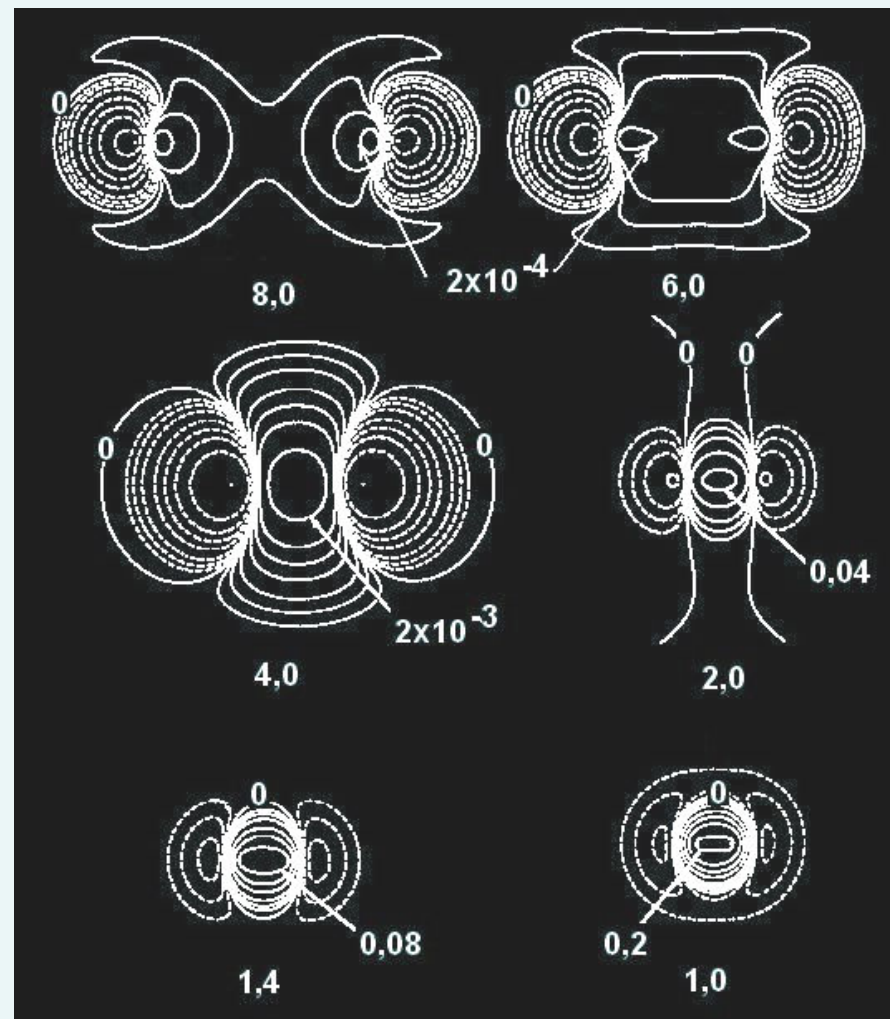
Учебное пособие (в библиотеке):

Цирельсон В.Г., Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином. -2010

Перераспределение электронной плотности при сближении двух атомов водорода

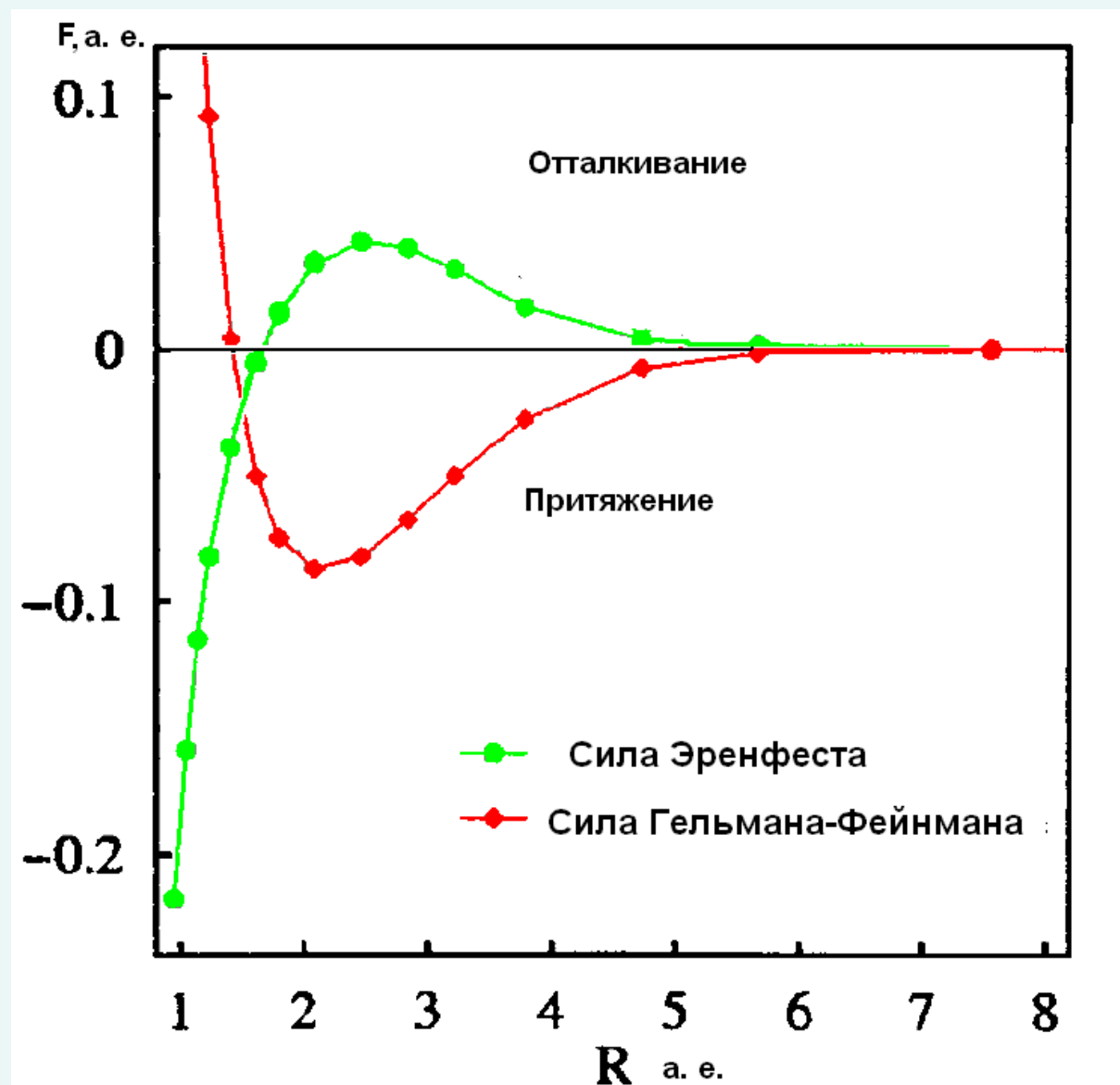


Полная электронная плотность

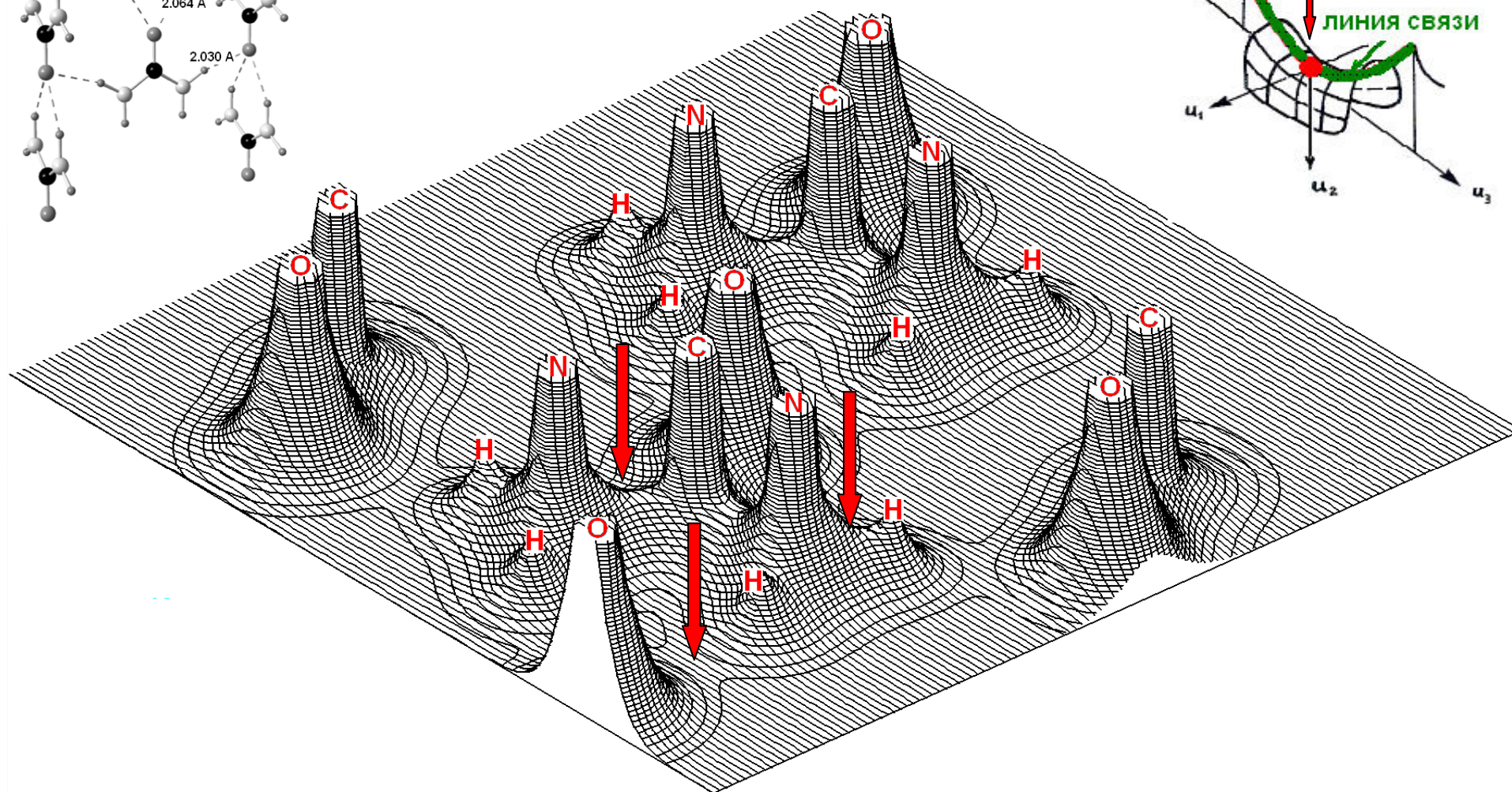
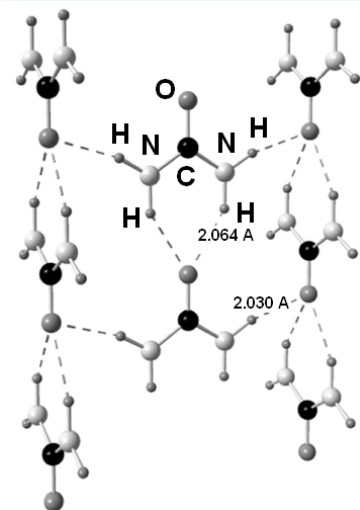


Деформационная электронная плотность

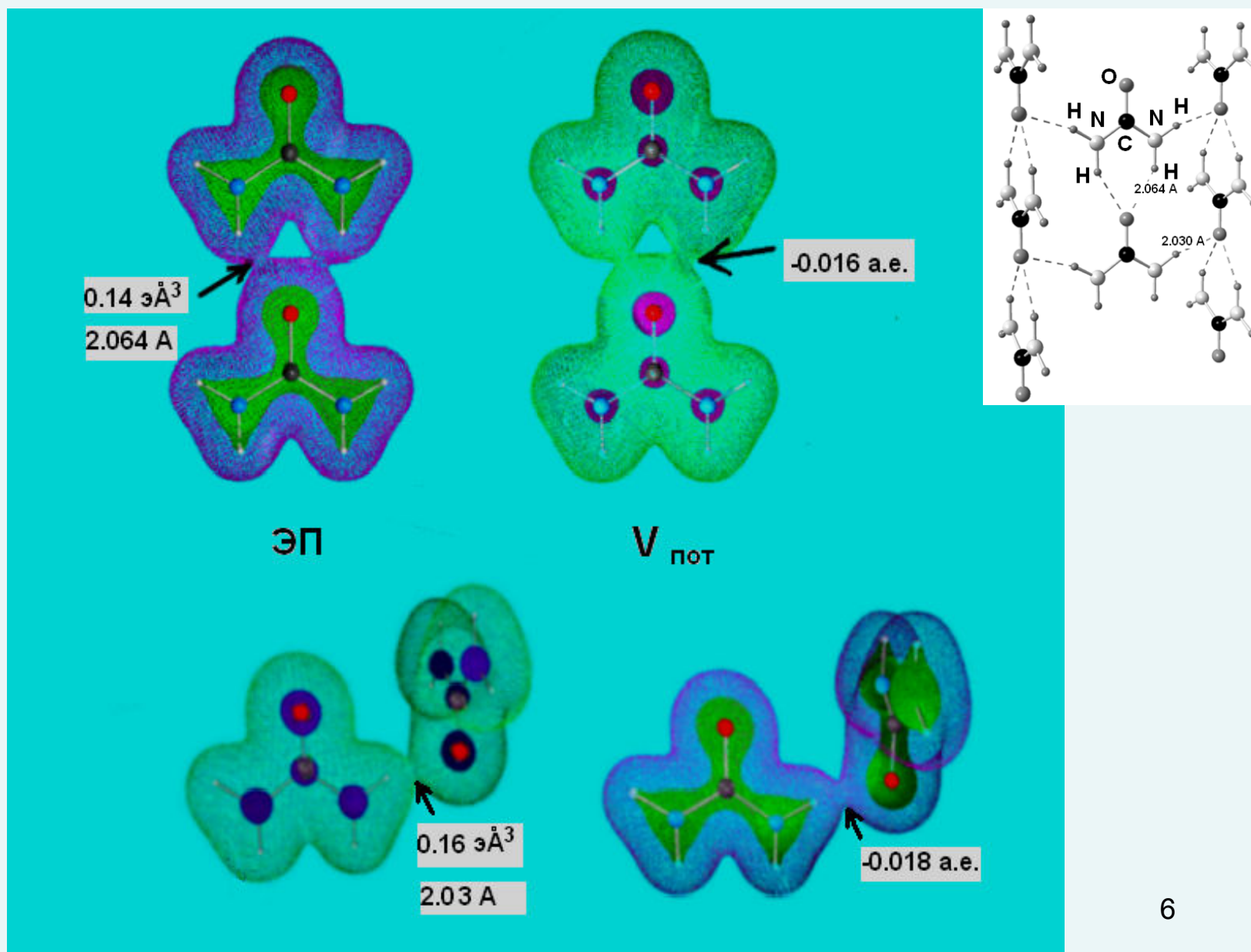
Изменение сил при сближении двух атомов водорода



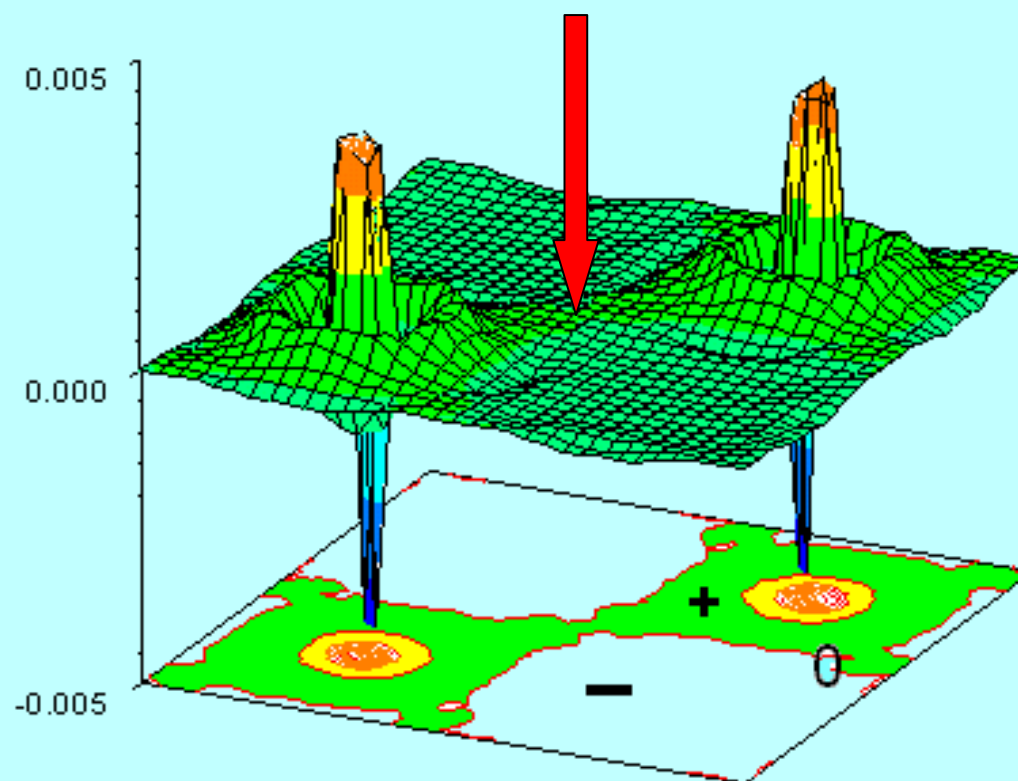
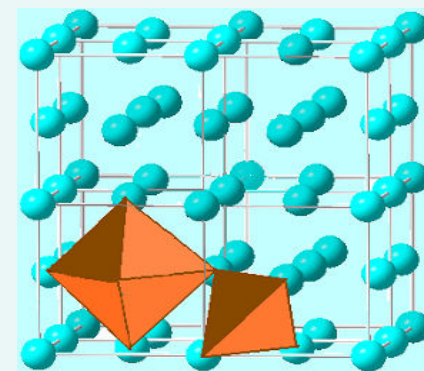
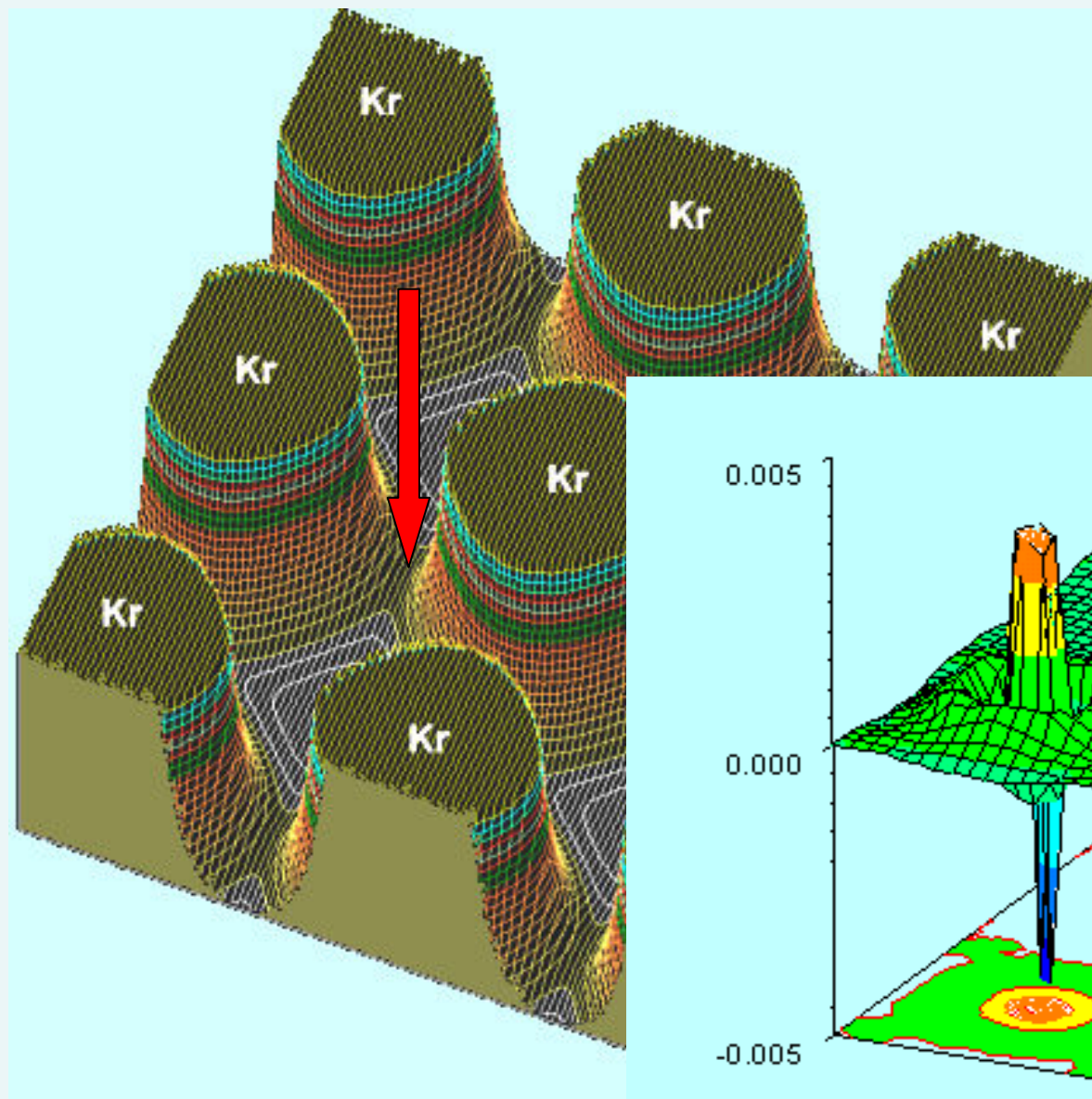
Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: распределение электронной плотности в молекулярном ансамбле



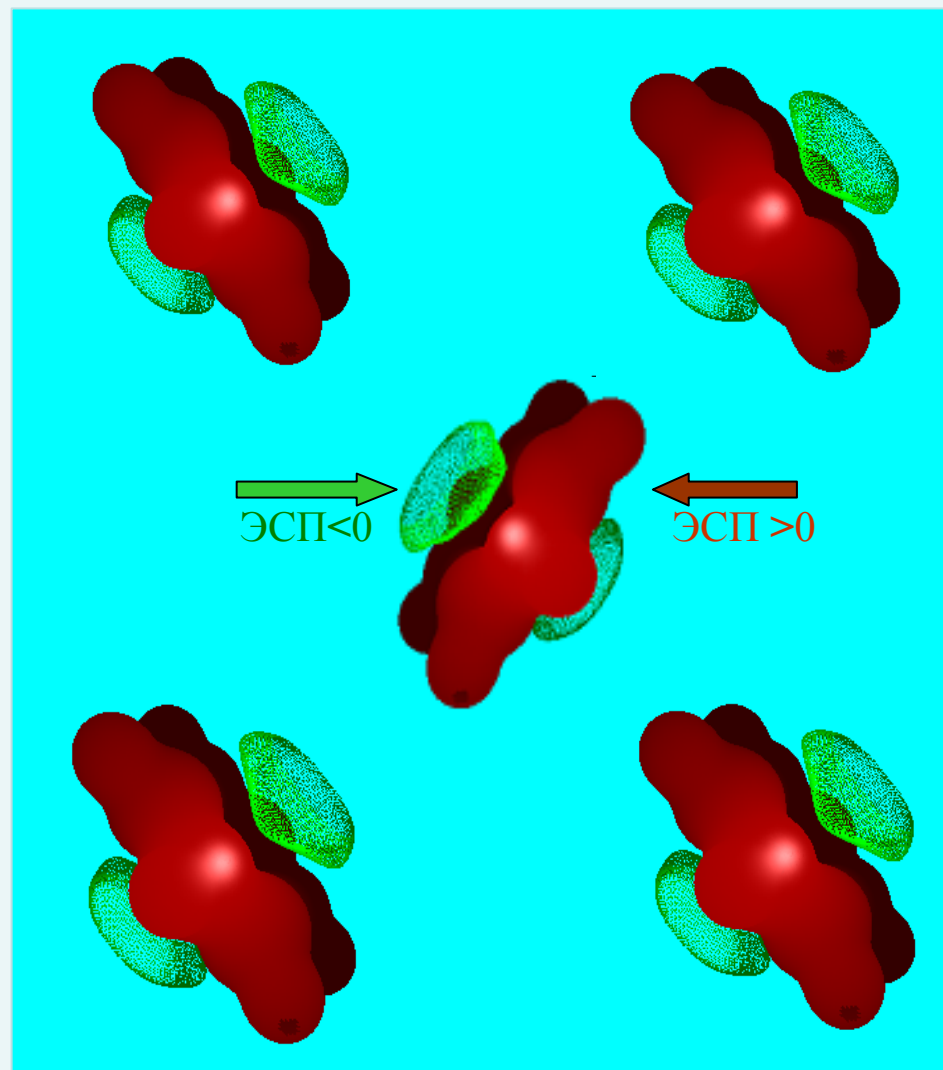
Мочевина: характеристики межмолекулярных контактов



Кристаллический криптон: перераспределение электронной плотности в результате действия ван-дер-ваальсовых сил

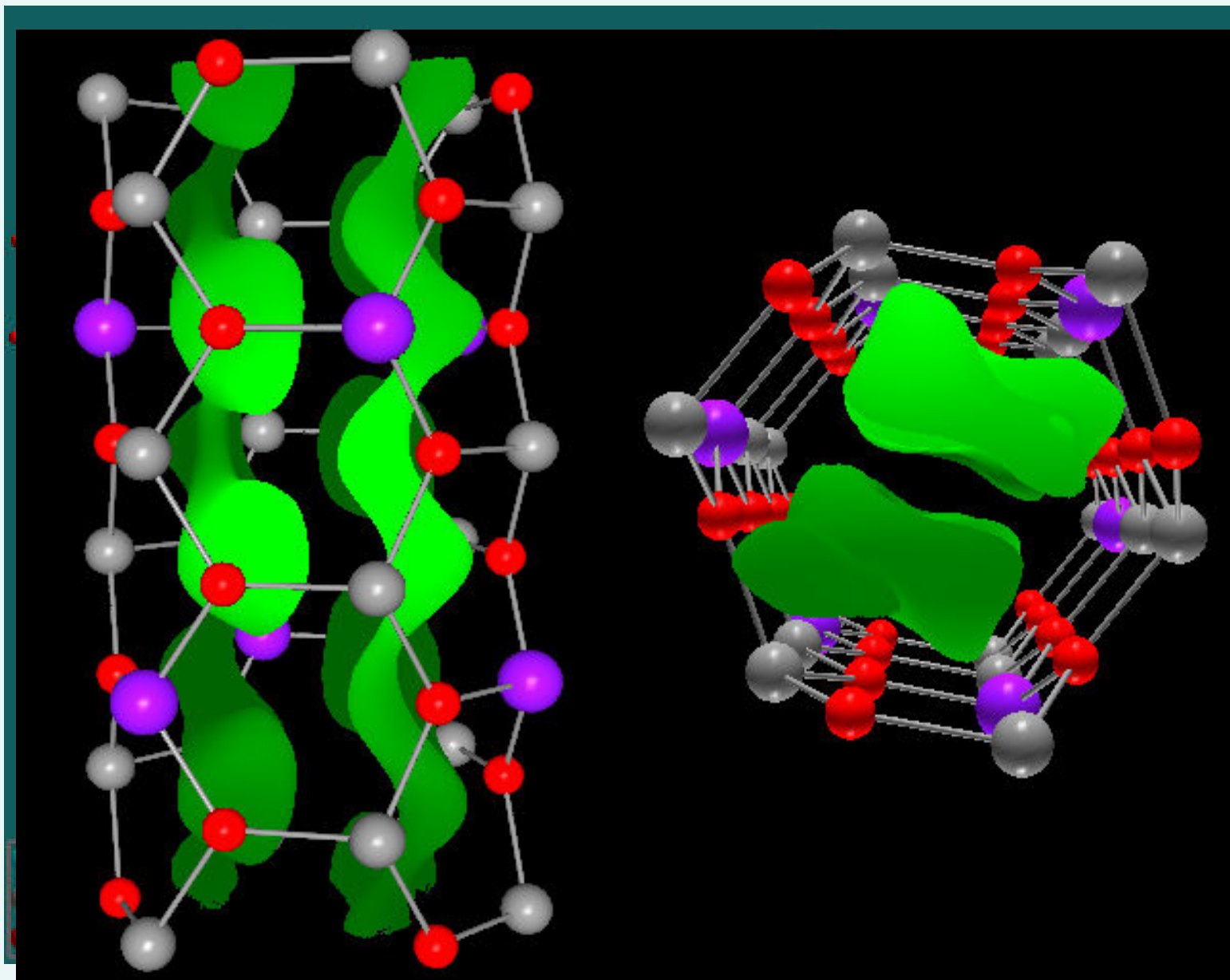


Бензол C_6H_6 : как молекулы формируют кристалл
с точки зрения электростатического потенциала



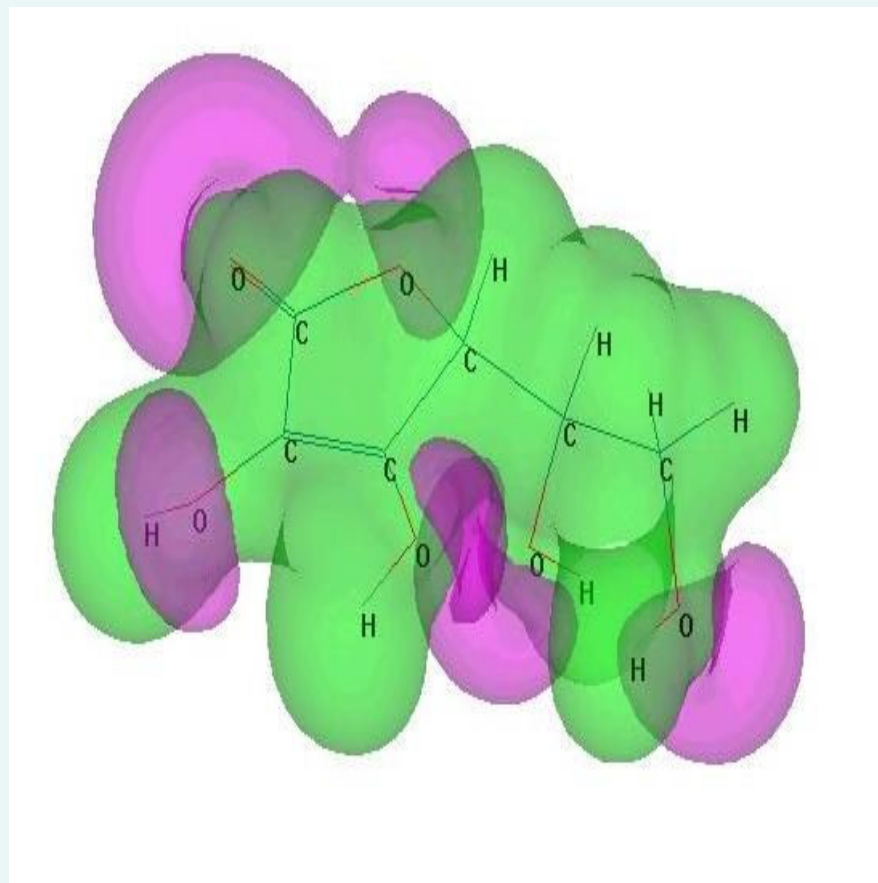
Простр. гр. $P6_{3a}$, $Z=4$

Фенакит Be_2SiO_4 - прообраз ионного проводника:
распределение электростатического потенциала в гексагональном канале



**Различные конформации молекулы аскорбиновой кислоты
обладают различной реакционной способностью:**

электростатический потенциал



Макромир

Координаты частиц, их импульсы и законы их изменения полностью определяют все изменения в системе

Микромир

Малые расстояния \Rightarrow микрочастицу нельзя описать как мат. точку из-за ее волновых свойств:

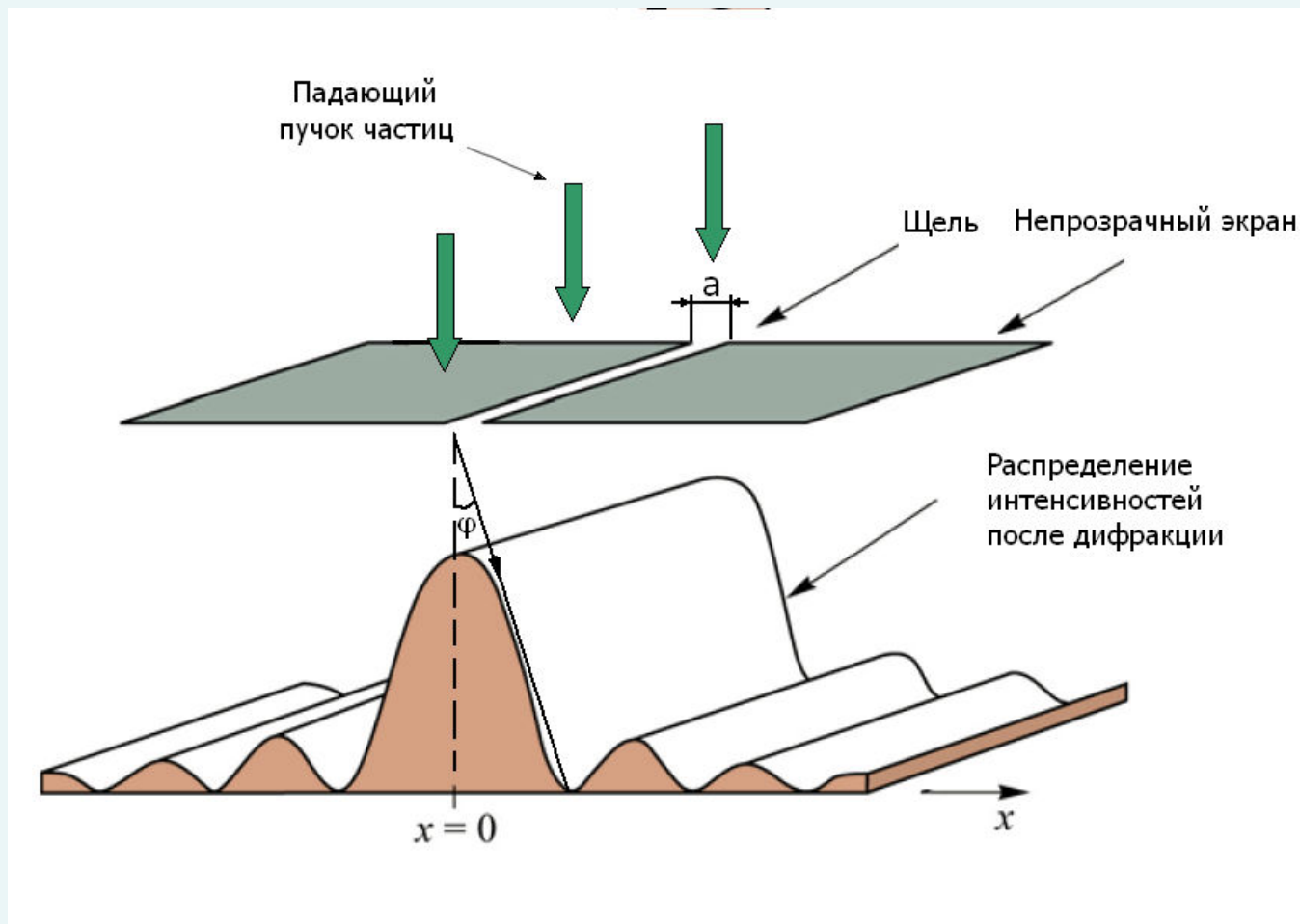
$$p = h / \lambda$$

Эта специфика отражается в принципе неопределенности Гейзенберга (1927):

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2 \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Координату и импульс частицы в любом состоянии одновременно определить точно невозможно.
Траектории движения частиц теряют смысл.

Волновая природа микрочастиц (прохождение пучка электронов через экран со щелью)



Основные постулаты квантовой механики

1. Каждое состояние системы n частиц полностью описывается функцией координат частиц \mathbf{x}_i и времени t - *-волновой функцией*

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t) \equiv \Psi(\{\mathbf{x}\}, t).$$

Ψ непрерывна, конечна, однозначна, интегрируема и существует во всем интервале изменения переменных.

$\Psi(\tau)$ величина размерная: $[\Psi(\tau)] = (\text{размерность } \tau)^{-1/2}$

Волновые функции нормированы на единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\{\mathbf{x}\}, t) \Psi(\{\mathbf{x}\}, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_n = 1$$

Физический смысл волновой функции

$|\Psi(\tau)|^2$ - плотность вероятности встретить частицу в интервале $\tau + d\tau$.

$|\Psi(\tau)|^2 d\tau$ есть вероятность того, что при измерении частица будет обнаружена в интервале $\tau + d\tau$.

Для произвольной системы волновую функцию нельзя представить аналитически. Обычно $\Psi(\tau)$ представляется в виде

- 1) массива значений *или*
- 2) коэффициентов разложения по некоторым базисным функциям.

Физический смысл имеет лишь плотность вероятности $\Psi^ \Psi$, поэтому ВФ определена с точностью до произвольного фазового множителя типа $\exp(i\alpha)$.*

2. Каждой доступной измерению величине A в любом из возможных состояний соответствует линейный эрмитов оператор \mathbf{A} .

Оператор - символ, обозначающий математическую операцию (правило), с помощью которой из одной функции получается другая.

Оператор обозначают полужирным шрифтом

Примеры:

$$\mathbf{A} = d^2/dx^2 \text{ и } f(x) = \sin(ax) \longrightarrow \mathbf{A}f(x) = -a^2\sin(ax)$$

$$\mathbf{A} = d/dx \text{ и } f(x) = \exp(x) \longrightarrow \mathbf{A}f(x) = \exp(x)$$

Действуя на волновую функцию, оператор превращает ее в другую волновую функцию. Иными словами, действие оператора переводит систему в другое состояние.

В частном случае может система остаться в том же состоянии.

Собственные значения и собственные функции операторов

Если для оператора **A** выполняется

$$A f(x) = a f(x),$$

то **число** a – есть **собственное значение** оператора A ,
а f – **собственная функция** оператора A .

Линейные самосопряженные операторы

Оператор называется *линейным*, если

$$A(a\varphi + b\psi) = aA\varphi + bA\psi$$

a и b – числа.

Операторы умножения на число, дифференцирования и интегрирования линейны.

Оператор называется *самосопряженным* (эрмитовым), если

$$\int \varphi^* A\psi dr = \int \varphi^* (A\psi) dr = \int (A\varphi)^* \psi dr$$

Собственные значения эрмитова оператора всегда вещественны.

В квантовой механике **линейные и самосопряженные (эрмитовы)** операторы соответствуют физическим (наблюдаемым) величинам.

Пример: векторный оператор оператор импульса частицы

$$\mathbf{p} = p_x \mathbf{i} + p_y \mathbf{j} + p_z \mathbf{k}$$

$$\mathbf{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \mathbf{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \mathbf{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\mathbf{p} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right) = -i\hbar \nabla$$

Операторы основных физических величин

Переменная	Обозначение переменной	Обозначение оператора	Производимая операция
Координата	\mathbf{r}	\mathbf{r}	Умножение на \mathbf{r}
Момент	\mathbf{p}	\mathbf{p}	$-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k}\right) = -i\hbar\nabla$
Кинетическая Энергия	T	\mathbf{T}	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$
Потенциальная энергия	$V(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	Умножение на $V(\mathbf{r})$
Полная энергия	E	\mathbf{H}	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(\mathbf{r})$

Принцип соответствия:

Между операторами квантовой механики сохраняются те же соответствия, какие имеют место в классической механике между динамическими величинами

В классической механике полная энергия складывается из кинетической и потенциальной энергии системы.

В квантовой механике оператор полной энергии системы (гамильтониан) **H** включает в себя операторы кинетической **T** и потенциальной **V** энергии:

$$\mathbf{H}=\mathbf{T}+\mathbf{V}$$

3. Независящая от времени волновая функция Ψ удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi.$$

$\mathbf{H}=\mathbf{T}+\mathbf{V}$ - эрмитов оператор полной энергии системы (гамильтониан)

\mathbf{T} - оператор кинетической энергии всех частиц (электронов, ядер) системы,

\mathbf{V} – оператор потенциальной энергии всех частиц систем.

E - полная энергия системы.

Атомы, молекулы и кристаллы состоят из положительных ядер и отрицательных электронов, потенциальная энергия которых определяется кулоновским взаимодействием.



Оператор кинетической энергии системы, содержащей M ядер:

$$\mathbf{T}_\text{я}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2$$

Дифференцирование ведется по координатам ядер

Оператор кинетической энергии системы, содержащей N электронов:

$$\mathbf{T}_\text{э}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2$$

Дифференцирование ведется по координатам электронов

M_a - масса ядра a ; m - масса электрона; \hbar –постоянная Планка,

∇^2 - оператор Лапласа:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \Longrightarrow \quad \nabla^2 f(r) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

Вид операторов потенциальной энергии (в системе СИ) :

Оператор отталкивания ядер:

$$V_{\ddot{y}\ddot{y}}(\mathbf{R}) = \sum_a^M \sum_b^M \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_{ab}}, \quad a \neq b,$$

Оператор притяжения электронов к ядрам:

$$V_{\dot{y}\ddot{y}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_a^M \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ai}}$$

Оператор отталкивания электронов:

$$V_{\dot{y}\dot{y}}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ij}}, \quad i \neq j,$$

где Z_a и Z_b – атомные номера элементов, e – заряд электрона,

\mathbf{R}_{ab} – расстояние между ядрами, \mathbf{r}_{ai} – расстояние между ядрами и электронами,

\mathbf{r}_{ij} – расстояние между электронами, ϵ_0 – электрическая постоянная.

4. Все одинаковые частицы тождественны.

Именно поэтому можно говорить о неразличимости электронов: замена одного из них другим не может быть обнаружена экспериментально.

5. Значения величины A , которые могут быть измерены, являются собственными значениями a_i уравнения на собственные значения

$$\mathbf{A}\Psi_i = a_i\Psi_i ,$$

Собственные функции Ψ_i есть волновые функции, описывающие возможные состояния системы, в которых проводятся измерения.

Иначе: решение уравнения Шредингера есть не что иное, как решение задачи на собственные значения для оператора полной энергии системы \mathbf{H} . Набор (спектр) *собственных значений* E_i и набор *собственных функций* Ψ_i гамильтониана полностью характеризуют систему

$$\mathbf{H}\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n$$

6. Среднее значение величины A для системы, находящейся в состоянии i , определяется выражением

$$\langle a_i \rangle = \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) A \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

(предполагается, что волновые функции ортонормированы). Если же за время измерения система успевает побывать в нескольких состояниях, то справедлив *принцип суперпозиции состояний*,

$$\langle a \rangle = \sum_i w_i \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) A \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

где w_i - вероятность пребывания системы в состоянии i , $\sum_i w_i = 1$

Принцип суперпозиции состояний дает рецепт определения измеряемых характеристик системы с помощью волновых функций.

Вариационный принцип

Как решить уравнение Шредингера для всех возможных электронных состояний ?



Любая система стремится занять состояние с минимальной энергией
(следствие принципа Ле-Шателье)



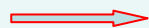
Чтобы решить уравнение Шредингера, нужно минимизировать выражение для энергии, т.е. подобрать такие волновые функции, для которых энергия будет минимальна.



Вариационный принцип - среднее значение энергии E_i любого из возможных i состояний системы, вычисленное с приближенной волновой функцией, не может быть меньше нижнего собственного значения E_0 оператора H .

Волновая функция должна включать некоторые переменные параметры, изменяя которые можно обеспечить минимум.

принцип
суперпозиции



$$\Psi = \sum_i^n c_i \varphi_i$$

φ_i - некоторые функции, называемые базисными (для атомов это могут быть атомные орбитали), c_i - переменные комплексные параметры

Из условия
стационарности:



$$\partial E / \partial c_1 = \partial E / \partial c_2 = \dots = \partial E / \partial c_n = 0$$

$$\partial E / \partial c_1^* = \partial E / \partial c_2^* = \dots = \partial E / \partial c_n^* = 0.$$

Дополнительно
следует учесть, что

$$\int \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j S_{ij} = 1$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

- Интеграл перекрывания функций φ_i и φ_j .

На языке вариационного исчисления условие минимума эквивалентно требованию обращения в нуль первой вариации среднего значения **H**:

$$\delta \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0$$

При минимизации с учетом ортонормированности функций используют метод неопределенных множителей Лагранжа.

Введем такой множитель **E**:

$$\begin{aligned} & \delta \left[\int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - E \left(\sum_i \sum_j \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - 1 \right) \right] = \\ & = \delta \left[\sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - E(S_{ij} - 1) \right] = 0 \end{aligned}$$

Теперь все параметры c_i можно считать независимыми.

Матричные уравнения для определения параметров c_i :

$$\sum_i^n \delta c_i^* \sum_j^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad \sum_j^n \delta c_j \sum_i^n c_i^* [H_{ij} - ES_{ij}]^* = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

$H_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ - матричные элементы оператора \mathbf{H} в базисе функций $\varphi_i(\mathbf{x})$

S_{ij} - элементы матрицы интегралов перекрывания,
вычисленной с набором функций $\varphi_i(\mathbf{x})$

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{bmatrix} \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{bmatrix}$$

Матричные уравнения справедливы, если коэффициенты при вариациях δc_j равны нулю:

$$\sum_j^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$\sum_j^n c_j^* [H_{ij} - ES_{ij}]^* = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

Каждое матричное уравнение получается из другого операцией комплексного сопряжения, поэтому достаточно рассматривать только одно из них.

Приравняем нулю определитель (детерминант) из коэффициентов при c_i :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

или

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0 \quad \text{-вековое или секулярное уравнение}$$

При разложении определителя получается многочлен n -ой степени по E , т.е. вековое уравнение имеет n корней – n различных значений E . Подставляя их в секулярное уравнение, находим набор параметров c_i .

Величины E_i играют роль энергий состояний системы.

Волновая функция системы

$$\Psi = \sum_i^n c_i \varphi_i$$

E_i - энергия i -го состояния ; E_0 - нижнее (наименьшее) собственное значение оператора \hat{H} – энергия основного состояния

Волновая функция основного состояния отвечает наименьшему из полученных значений энергии (т.е. соответствующим коэффициентам c_i).

Волновые функции возбужденных состояний ищут также минимизируя энергию; при этом учитывают, что волновые функции состояний должны быть ортогональны друг другу.

Роль квантовой химии в развитии технологий

- Объяснение, какую именно информацию получают с помощью приборов, составляющих современный экспериментальный инструментарий науки.
- Неэмпирическая идентификация и характеристика взаимодействий в моделях, характеристики которых могут быть перенесены в реальные системы, в частности, в нано-, био- и энергоемкие системы.
- Моделирование атомной, кластерной, молекулярной и супрамолекулярной организации наноразмерных систем и их связи со свойствами.
- Отработка моделей, охватывающих существенные физические и химические черты химических систем.

Часть I. Основные представления современной теории химической связи и межмолекулярных взаимодействий

"I believe the chemical bond is not so simple as some people seem to think."

Robert S. Mulliken

Является ли химия точной наукой ?

От ответа на этот вопрос зависит, можно ли моделировать поведение химических систем

Чтобы получить ответ следует:

- Установить физические факторы, определяющие атомные и молекулярные взаимодействия (т.е. химическую связь);
- Выделить количественные дескрипторы, которые описывают эти взаимодействия и разработать методы их определения/расчета;
- Исследовать особенности этих дескрипторов в разных системах **безотносительно к специфике их определения.**

Только после этого можно говорить о моделировании свойств и т.д.

Силы в молекулах и кристаллах (I):

- Сила электрон–ядерного **притяжения**;
- Сила электрон–электронного отталкивания;
- Сила ядер-ядерного отталкивания.

Потенциальная энергия молекулы/кристалла (ат. ед.)

$$V = V_{эя} + V_{ээ} + V_{яя} = - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} + \sum_a \sum_b \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}.$$

$$\text{Сила } \mathbf{F}_i = - \text{grad } V_i$$

Атомные единицы: $e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$

Силы в молекулах и кристаллах (II):

- Сила Гельмана-Фейнмана (классическая) действует на ядра:

$$F_{\hat{A}\hat{O}, xa} = -Z_a \int \Psi^*(\mathbf{r}) \frac{(X_a - x)}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|^3} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{b(\neq a)} Z_a Z_b \frac{X_a - X_b}{\mathbf{R}_{a,b}^3} d\mathbf{r} \quad (\text{ат. ед.})$$

- Сила Эренфеста (имеет классическую и квантовую компоненты) действует на электроны:



Принцип Паули
+ корреляция

$$\mathbf{F}_{\dot{Y}\delta}(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}) (-\nabla_{\mathbf{r}} V) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'$$

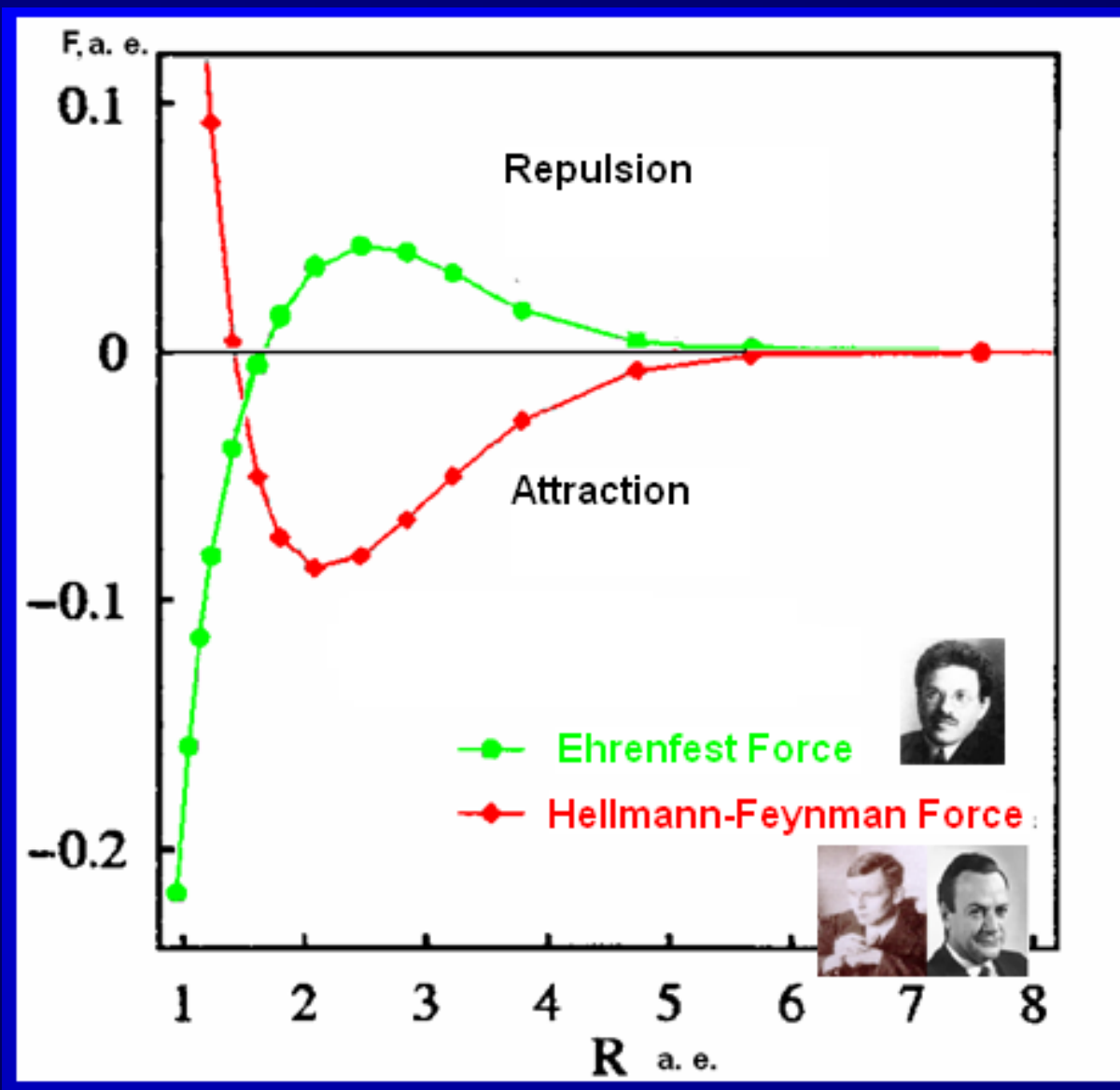
Уравнение Шредингера ($H = T + V$)

$$H \Psi = E \Psi$$

Кинетическая энергия электронов характеризует ускорение, с которым электронная волновая функция изменяется в пространстве системы:

$$T_y(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2$$

Силы Эренфеста и Гельмана-Фейнмана: молекула H_2



Теорема вириала



$$2T + V + \sum_a \mathbf{R}_a \cdot \mathbf{F}_a(\mathbf{r}) = 0$$

$$\sum_a \mathbf{R}_a \cdot \mathbf{F}_a(\mathbf{r})$$

- *вириал сил*, действующих на ядра системы

Теперь легко связать изменение полной энергии молекулы **в равновесии** $E = T + V$ с изменением кинетической и потенциальной энергий:

$$\Delta E = \Delta T + \Delta V = -0.5\Delta V + \Delta V = 0.5 \Delta V,$$

$$\Delta E = \Delta T + \Delta V = \Delta T - 2\Delta T = -\Delta T.$$

Изменение полной электронной энергии ΔE имеет тот же знак, что и изменение полной потенциальной энергии ΔV .

Локальная форма теоремы вириала

Анализ вириала силы Эренфеста, действующей в равновесной системе, ведет к соотношению

Одночастичная
плотность
лагранжиана

$$L(r) = - (1/4) \nabla^2 \rho(r)$$

$$L(r) = -2g(r) - v(r)$$

Локальная
потенциальная
энергия $v(r) < 0$

Локальная
кинетическая
энергия $g(r) > 0$

Локальная форма теоремы вириала

$$2g(r) + v(r) = (1/4) \nabla^2 \rho(r)$$

Локальная плотность
электронной энергии

$$E(r) = g(r) + v(r)$$

Физические величины, на основе которых следует вести поиск дескрипторов атомных/молекулярных взаимодействий:

$\rho(r)$ – электронная плотность

$\nabla^2\rho(r)$ – лапласиан электронной плотности

G – кинетическая энергия электронов

V - потенциальная энергия электронов

E - полная энергия электронов

Молекула H_2 . Изменение силы Гельмана-Фейнмана и компонент энергии при сближении атомов H

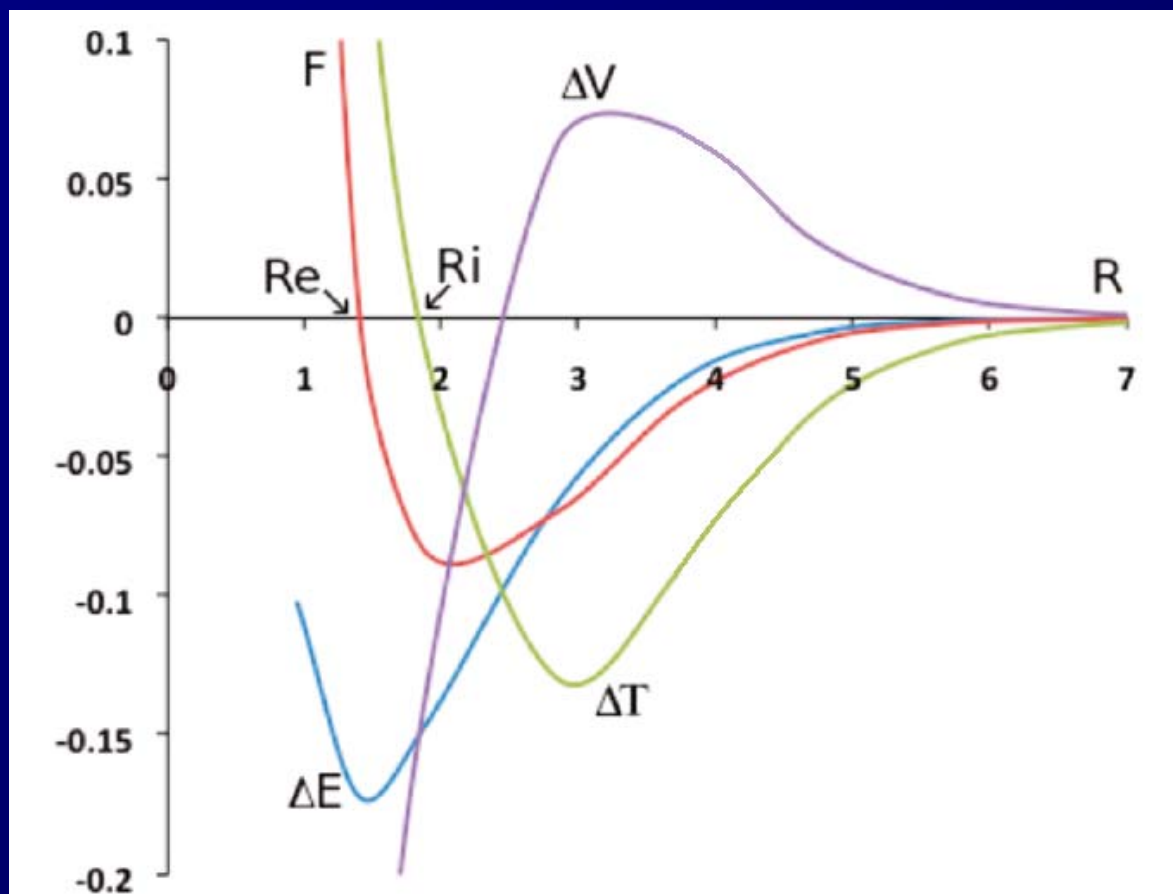
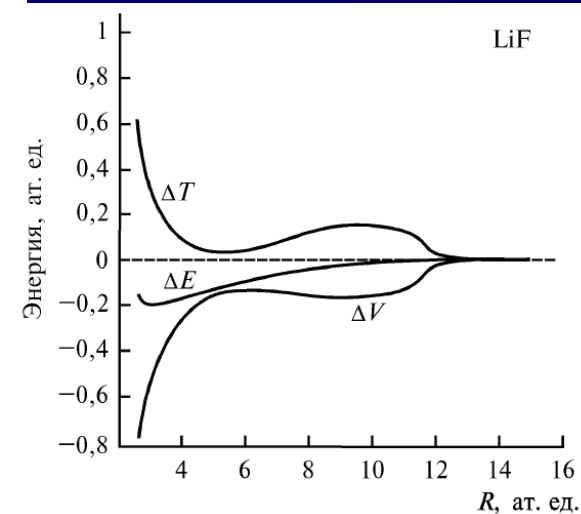
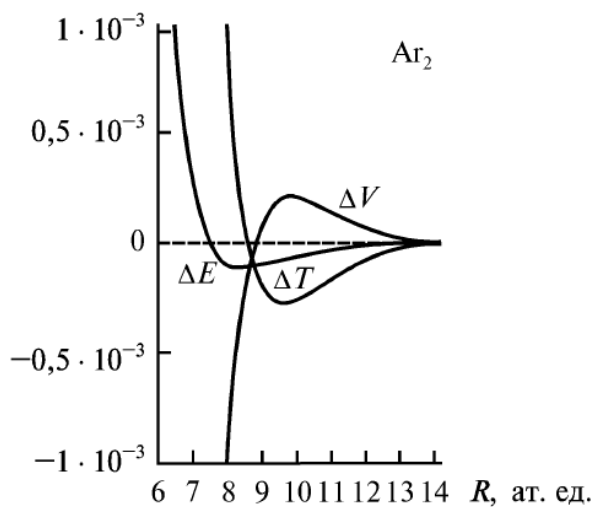
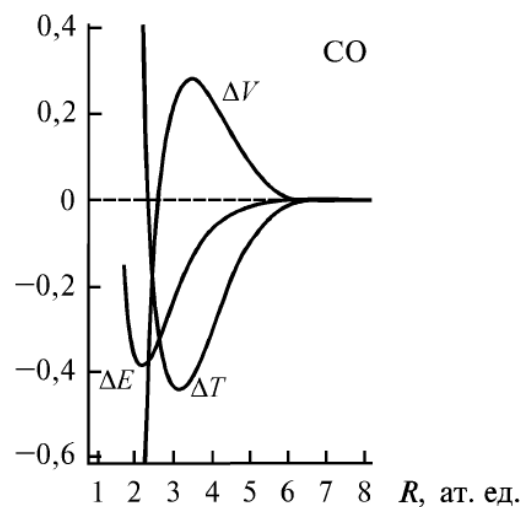
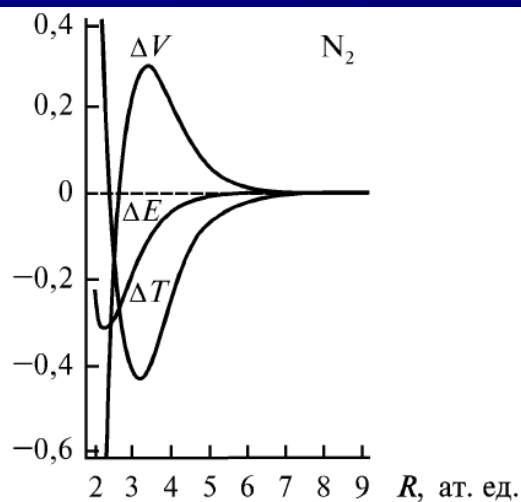
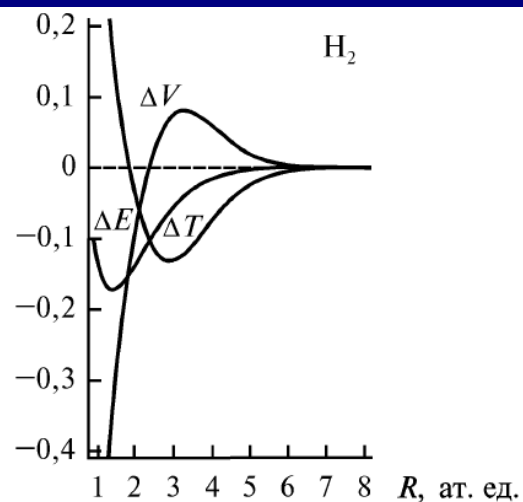


Figure 1. Feynman force $F = F(R)$ on a proton in ground state H_2 . The equilibrium separation is denoted by R_e and the inflection point in the $E(R)$ curve, where $F(R)$ is maximally attractive by R_i which by chance, is close to the intersection of the axis with ΔT . Results from QCISD(full)/6-311++G(3pd), giving $R_e = 1.401$ (1.401) au and $D_e = 4.71$ (4.75) eV, experimental values in parentheses. Also shown is the variation in ΔE , ΔT , and ΔV with internuclear separation R for the ground state of the H_2 molecule in atomic units.



Зависимость изменений полной ΔE , кинетической ΔT и потенциальной ΔV энергий от межъядерного расстояния при образовании молекул с разными типами химической связи:

H_2 (метод QCISD/6-311++G(2pd), $R_e = 1,402$ ат. ед.), N_2 (QCISD/cc-pVZT, $R_e = 2,112$ ат. ед.), CO (QCISD/cc-pVZT, $R_e = 2,165$ ат. ед.), Ar_2 (QCISD/cc-pVZT, $R_e = 7,050$ ат. ед.); LiF (MRCI, базис $(10s-, 6p-, 4d-)/[5s-, 3p-, 2d-]$, $R_e = 3,024$ ат. ед.)



Назад, к истокам

Э. Шредингер (Quantisierung als Eigenwertproblem (IV Mitt.) Annalen der Physik, 1926, Bd. 81, S. 109), обсуждая смысл Ψ , трактует $\Psi^*\Psi$ как весовую функцию, задающую электродинамические флуктуации пространственной плотности электрического заряда.

“ Ψ -функция должна быть не более и не менее, как средством, что она и позволяет охватить и представить всю совокупность таких флуктуаций с помощью единственного дифференциального уравнения в частных производных. ”

Электронная плотность: $\rho(r) = \int \dots \int F(\{r_i\}; \{p_i\}) \{dr_i\} \{dp_i\}_N$

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(\{r, s\}) \Psi^*(\{r, s\}) dV' dS$$

реальное простр-во

Многоэлектронная волн. функция

Hohenberg&Kohn (1964):

1) Электронная плотность определяет строение и свойства атомов, молекул и кристаллов;

2) Электронная плотность обеспечивает минимум функционала

$$E[\rho] = G[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

кинетич. энергия

электрон-ядерная энергия

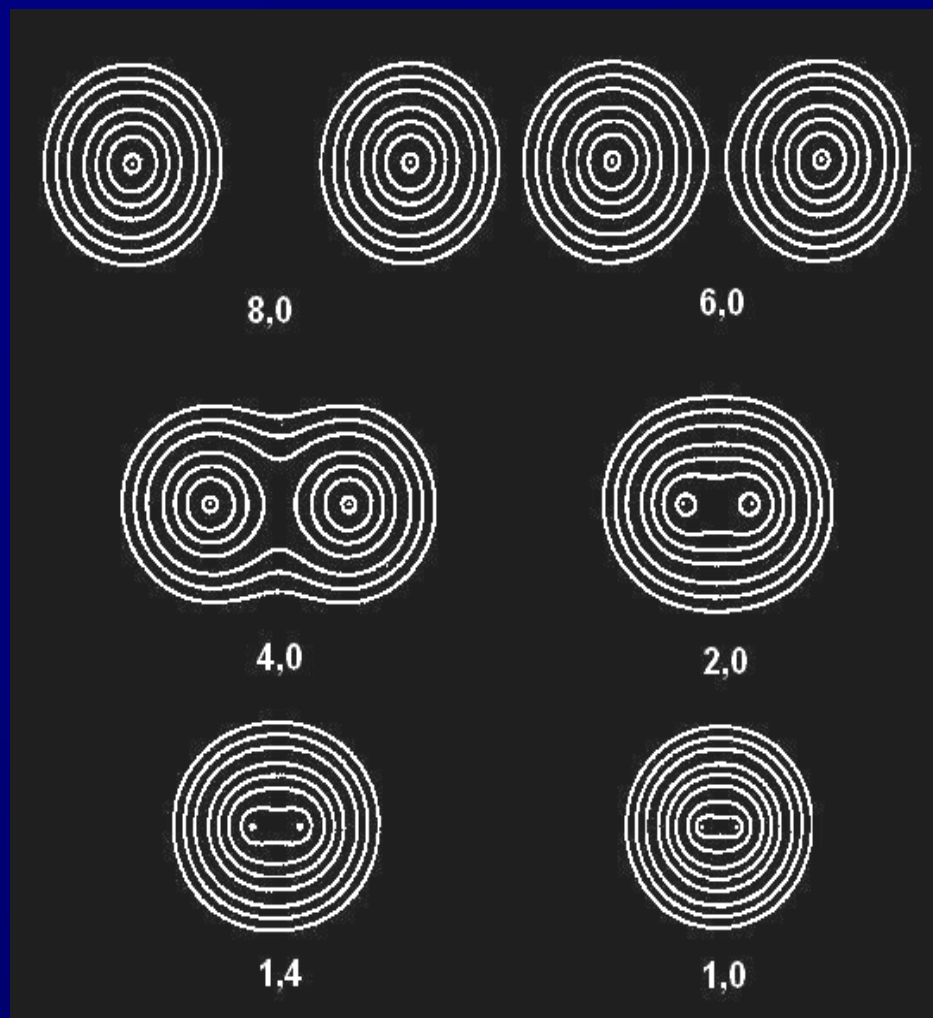
электрон-электронная энергия

обменно-корреляц. энергия

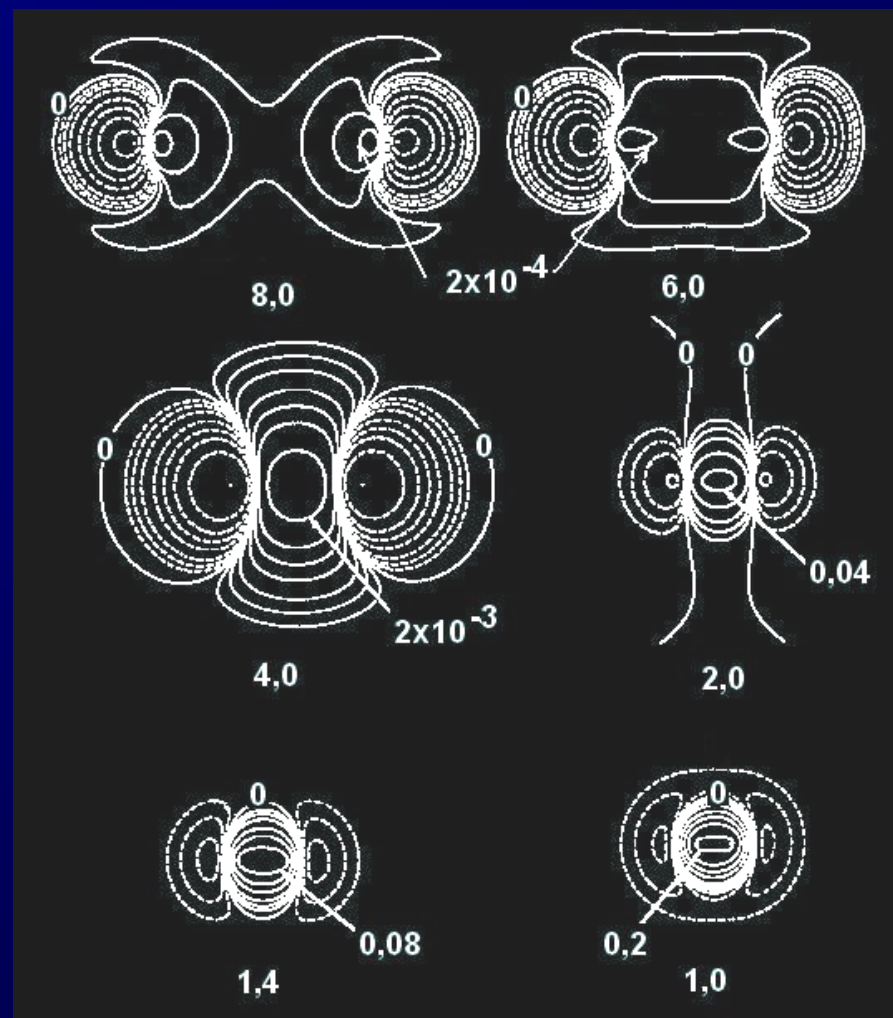
Свойства, которые определяет ЭП



H_2 : Перераспределение электронной плотности
при образовании молекулы (Р. Бейдер)



Полная плотность



Деформационная плотность

Достаточно ли знания атомной структуры системы для понимания природы ее образования?

Ответ, как правило: нет

Пример: ОБРАЗОВАНИЕ НАНОАГРЕГАТОВ В РАСТВОРАХ БЕЛОГО ФОСФОРА

Тарасова, Цирельсон, Венер, Сметанников, Рыкунов, Вилесов. ДОКЛ. АН, 2009, том 429, № 1, с. 63–67

При исследовании процесса радиационной полимеризации элементного фосфора в органических растворителях Тарасова и др. обнаружили, что введение ионной жидкости в системы P_4 –бензол и P_4 –диметилсульфоксид–бензол увеличивает полярность реакционной среды и приводит к ее структурированию - образованию (?) комплексов $[P_4\text{--ИЖ}]$.

Возможность образования наноагломератов в систем P_4 - бензол была проверена/доказана следующим образом.

Расчет методом Кона–Шэма в приближении PBE/TZP с последовательным увеличением размеров комплекса вплоть полного насыщения первой координационной сферы тетраэдрического фосфора. Для каждого из комплексов ($n=1, 2, 3, 6$) - полная оптимизация геометрических параметров с последующим анализом нормальных колебаний. Установлено отсутствие мнимых частот, т.е. соответствие найденных структур минимумам на поверхности потенциальной энергии.

Далее - расчет волновых функций в приближении B3LYP/6-311+G** и квантово-топологический анализ электронной плотности.

Pentium 4, 3000Гц/GAMESS:

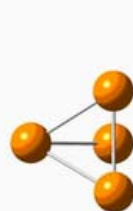
оптимизация структуры – **недели** (или 24 часа PRIRODA, 32 узла);

single-point расчет $P4 \cdot 6C6H6$ - **3 суток** на одном узле.

Пространственное строение комплексов $P_4 \cdot C_6H_6$ и $P_4 \cdot 6C_6H_6$

$P_4 \cdot C_6H_6$

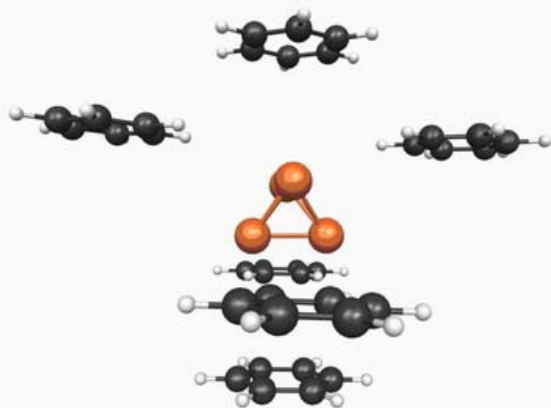
*а – вид
«сбоку»,
б – вид в
плоскости
бензольного
кольца*



а



б



в

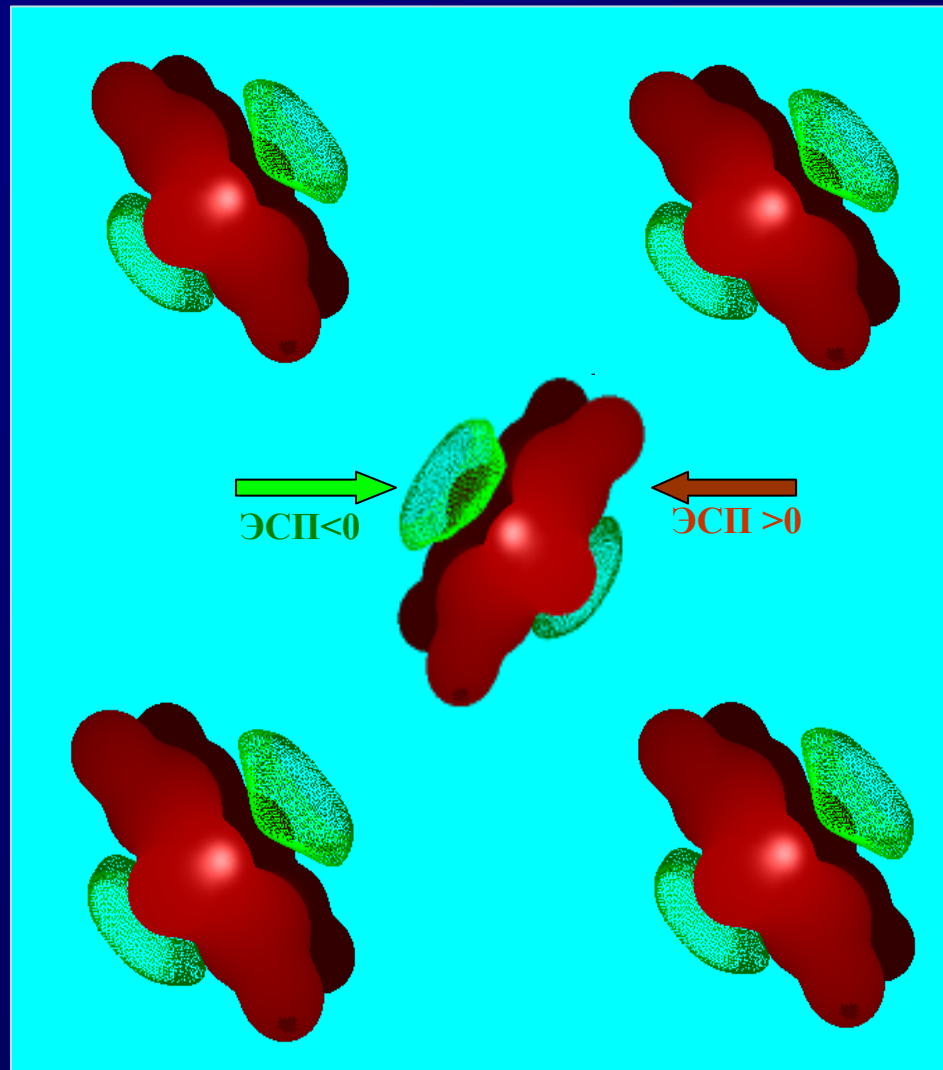


г

$P_4 \cdot 6C_6H_6$

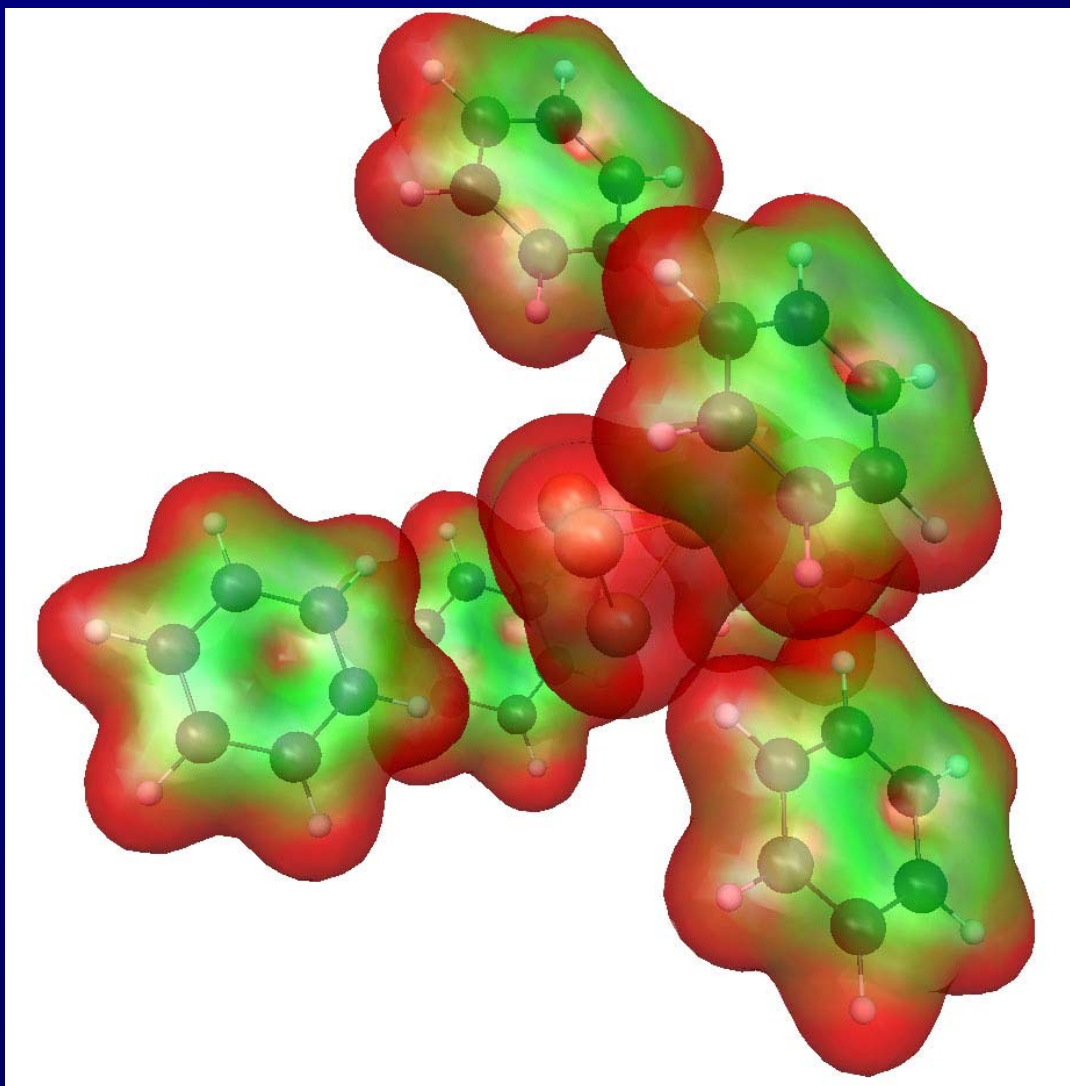
*в – вид
«сбоку»,
г – вид в
плоскости
бензольного
кольца*

Бензол C_6H_6 : как молекулы формируют кристалл
с точки зрения электростатического потенциала



Простр. гр. $Pbca$, $Z=4$

Распределение молекулярного электростатического потенциала на
изоповерхности электронной плотности (0.01 ат. ед.) в комплексе $P_4 \cdot 6C_6H_6$.



*Красные области
соответствуют
более
положительным
значениям
потенциала*

Как получить электронную плотность?

1) Теоретический расчет:

- *неэмпирические пост-хартри-фоковские методы;*
- *квази-неэмпирические методы теории функционала плотности;*
- *метод Монте-Карло (малые системы)*

2) Дифракция рентгеновских лучей:

- *Автоматические дифрактометры с точечным детектором;*
- *Автоматические дифрактометры с 2D детектором;*
- *Эксперименты типа Pendelösung measurements*

Что почитать?

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ
КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Том 20

ЭЛЕКТРОННАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Серия издается с 1966 г.



МОСКВА 1986

1—815 22

РОССИЙСКАЯ
АКАДЕМИЯ НАУК

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВСЕРОССИЙСКИЙ ИНСТИТУТ
НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
(ВИНИТИ)

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Том 27

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ
АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ

Цирельсон В. Г.

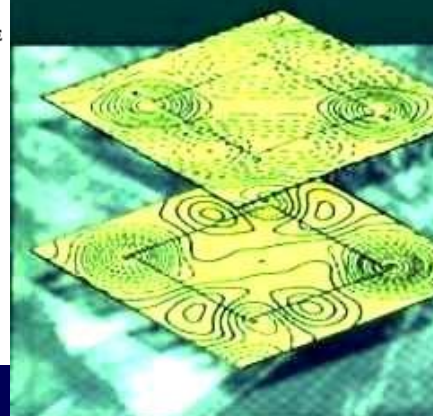
Серия издается с 1966 г.



МОСКВА 1993

Electron Density and Bonding in Crystals

Principles, Theory and
X-ray Diffraction Experiments in
Solid State Physics and Chemistry



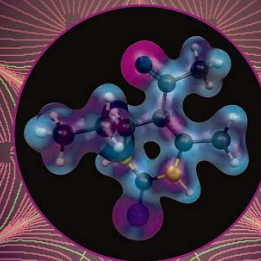
V G Tsirelson and R P Ozerov

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Г. Цирельсон

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

МОЛЕКУЛЫ,
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ
И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА



БИНОМ

Часть II. Основные методы современной теории химической связи и межмолекулярных взаимодействий

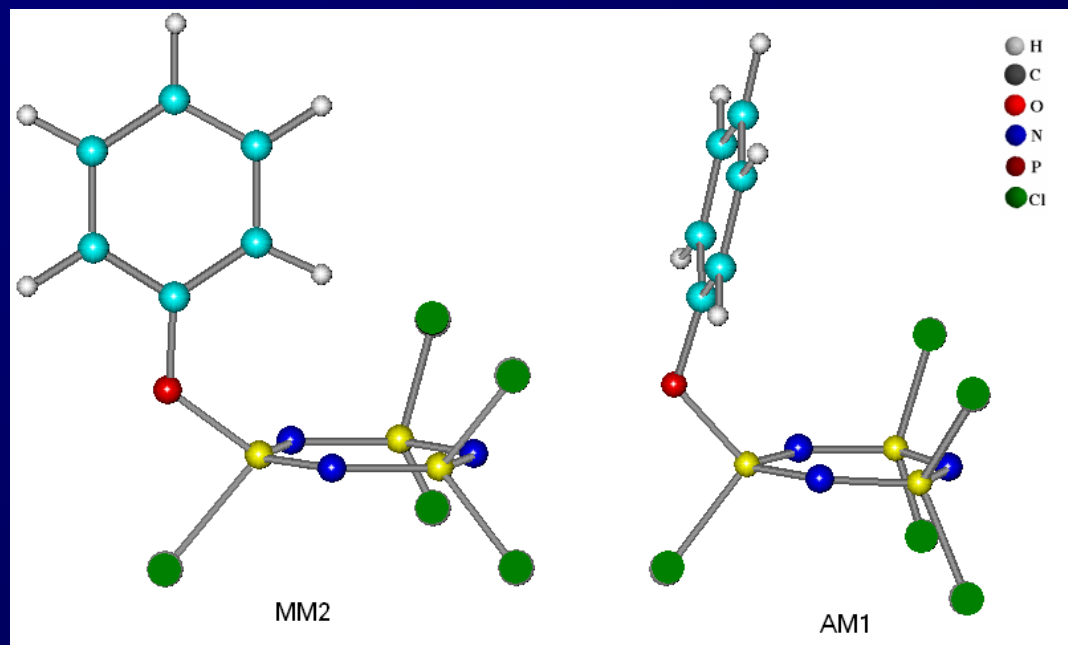
*Метод более важен, чем результат. Хорошим
методом можно получить много результатов.
Л. Ландау*

Расчетные методы квантовой химии

Задача – получить как можно более точные волновые функции электронов и ядер, сгенерировать атомную структуру молекулы/кристалла и смоделировать спектр возможных проявлений свойств системы

Физическая основа – вариационный принцип

Почему следует избегать методов молекулярной механики?



Оптимизированное геометрическое строение фенокси-замещенного циклотрифосфазена $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$:
Бобров М.Ф., Попова Г.В., Цирельсон В.Г. Ж. Физич. Химии (2008) **82**, 1458

Как правило (99,99%), используют приближение Борна-Оппенгеймера.

Затем:

Turpis enim omnis pars universo suo non congruens

(Любая часть, не согласующаяся с целым,

существовать не может)

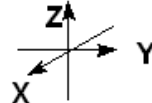
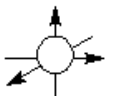
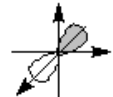
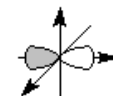
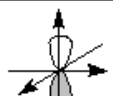

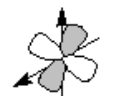
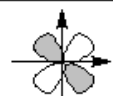
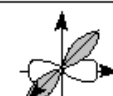
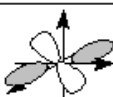
S. Aurelius Augustinus (5th Century)

- приближение независимых (невзаимодействующих) электронов;
- приближение самосогласованного поля;
- приближение центрального поля (атомы).

Атомные орбитали

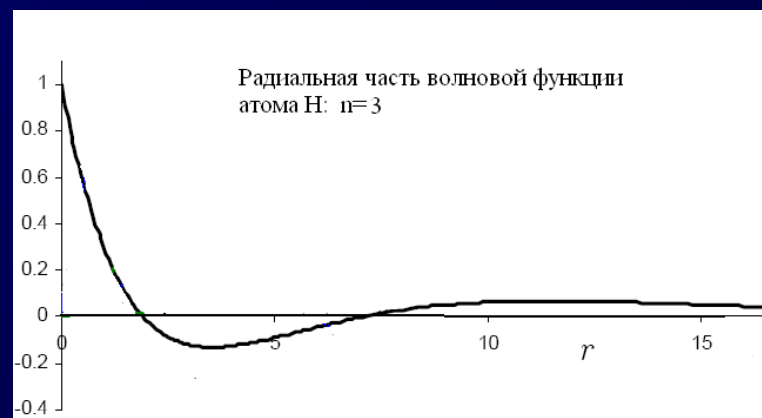
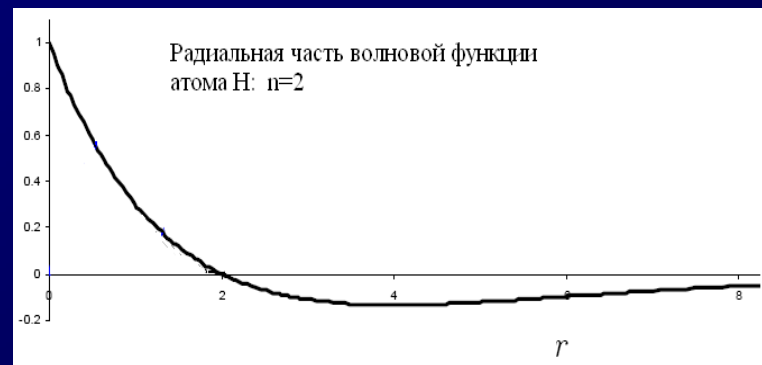
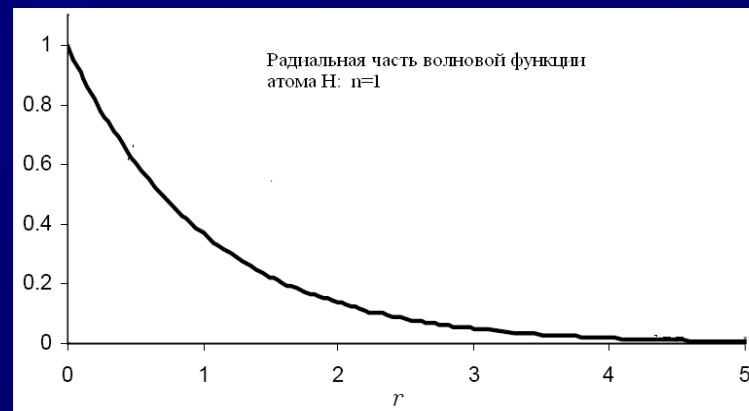
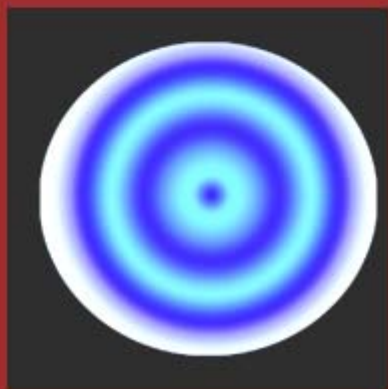
$$\chi(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Действительные угловые части Y_{lm} волновой функции атома, обладающего центральным полем

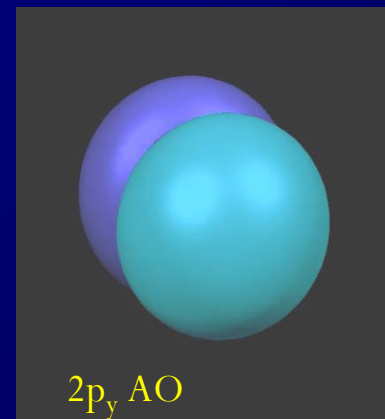
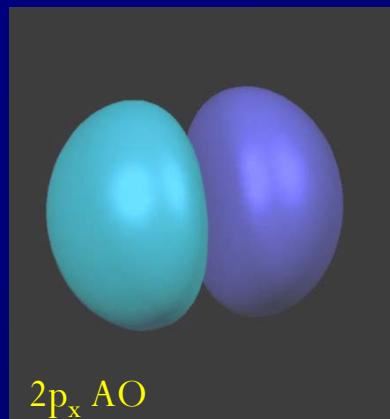
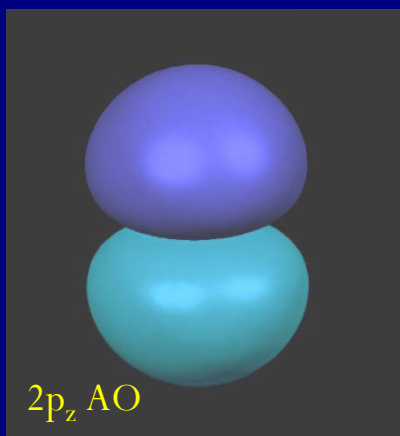
l	m	Y_{lm}	Линейная комбинация	Обозначение	Ориентация в пространстве 
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	-	s	
1	1+	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1})$	p_x	
1	1-	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	$\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1-1})$	p_y	
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \theta$	-	p_z	
2	0	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	-	d_z^2	
2	1+	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2-1})$	d_{xz}	
2	1-	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$	$-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2-1})$	d_{yz}	
2	2+	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2})$	$d_{x^2-y^2}$	
2	2-	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	$-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2})$	d_{xy}	

Комментарий к трактовке АО

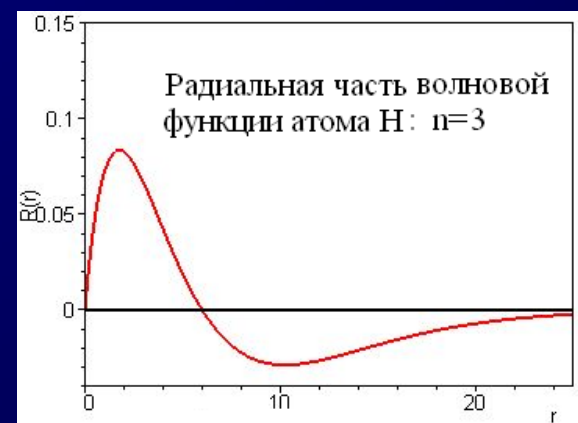
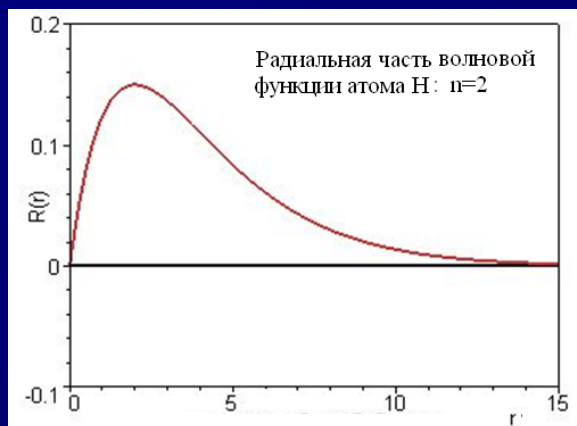
$l=0$



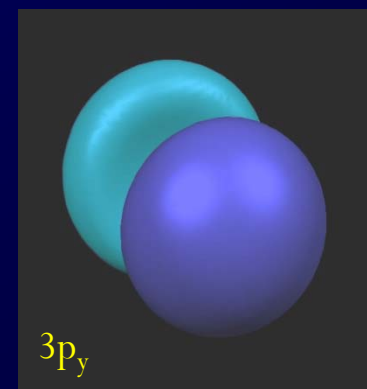
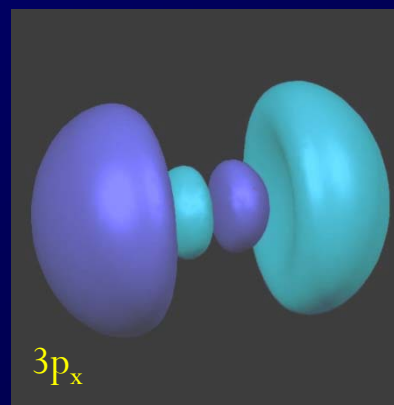
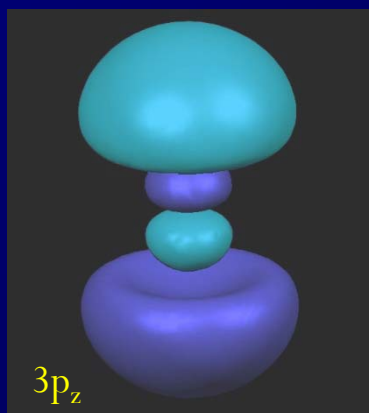
N=2





























$l=1$



N=3

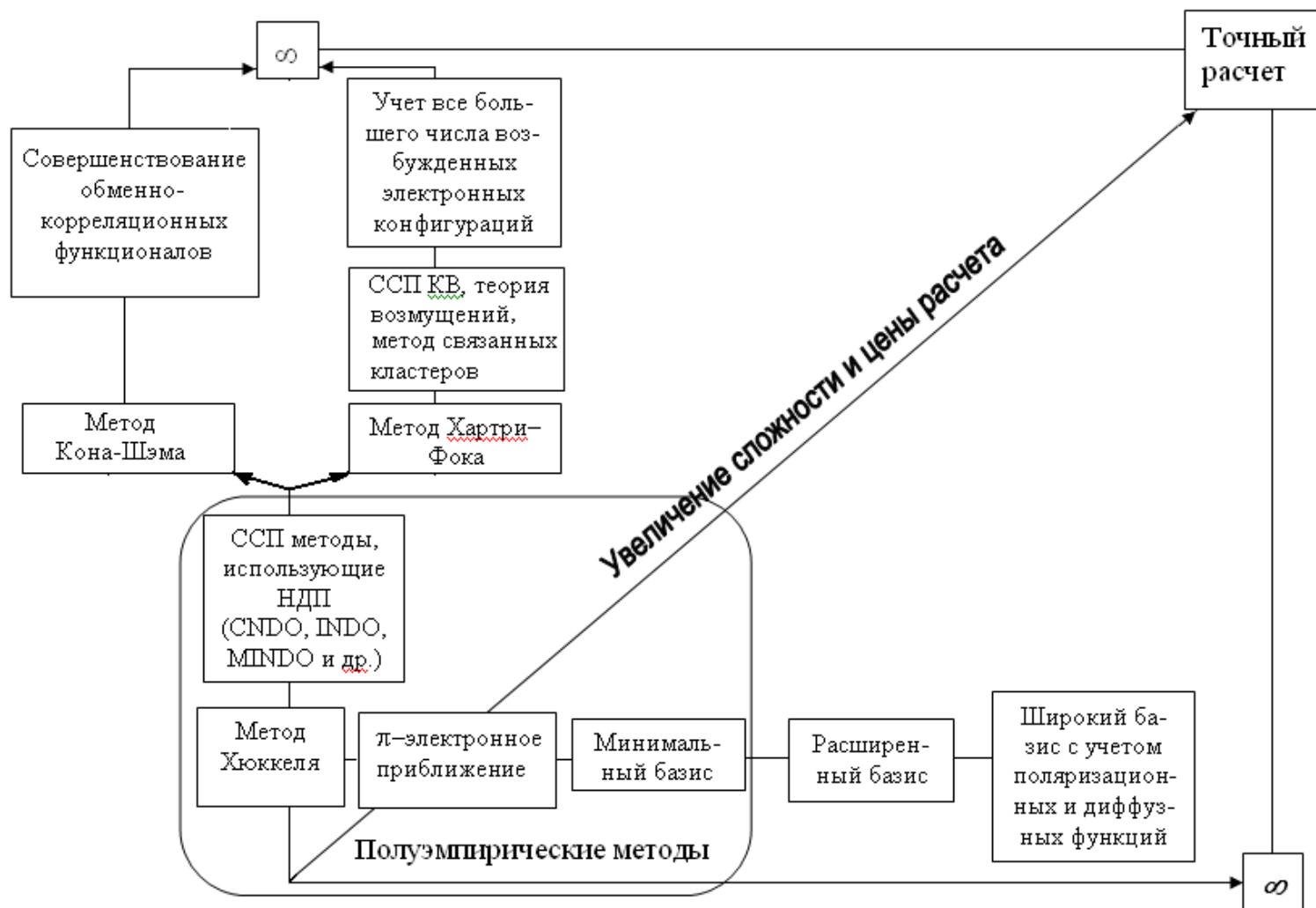


	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
$l = 0$ $m = 0$					
$l = 1$ $m = 0$					
$l = 1$ $m = 1$					
$l = 2$ $m = 0$					
$l = 2$ $m = 1$					
$l = 2$ $m = 2$					
$l = 3$ $m = 0$					
$l = 3$ $m = 1$					

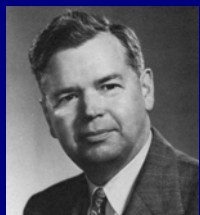
Атомные орбитали: $n \leq 5$

Атомные орбитали с $n \leq 5$. Части орбиталей, имеющие разные знаки, изображены разным цветом. АО s -типа с $n > 2$ рассечены пополам, чтобы продемонстрировать узловую структуру функции. Для каждого значения $|m|$ из набора АО с $\pm m$ показана только одна функция.

Иерархия методов квантовой химии



Если многоэлектронная волновая функция Ψ выбирается в виде единственного детерминанта Слейтера (**принцип Паули!**) \rightarrow метод Хартри-Фока



$$\Psi = (1/\sqrt{N!}) \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{x}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{x}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\mathbf{x}_1) & \varphi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

MO(AO)

"Две неподвижные идеи не могут вместе существовать в нравственной природе, так же, как два тела не могут в физическом мире занимать одно и то же место."

.С. Пушкин. Пиковая дама



Уравнения Хартри-Фока

(условие стационарности энергии + ортонормировка орбиталей)



$$F_i \varphi_i(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N),$$

где F_i — оператор Фока:

$$F_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{j=1}^N \int |\varphi_j(\mathbf{x}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\mathbf{x}_j - \int \varphi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j.$$

Каждая молекулярная спин-орбиталь $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$ характеризуется своим значением энергии ε_i , которое является собственным значением оператора Фока молекулы: электроны заполняют одноэлектронные состояния в порядке понижения энергии молекулы и в соответствии с принципом Паули.

Полная энергия молекулы с замкнутыми оболочками в методе ХФ

$$E_{\text{мол}} = 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - \sum_{i \neq j}^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}.$$

Последний член описывает электростатическую энергию отталкивания ядер.

Одноэлектронные энергии МО

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j \neq i}^N (J_{ij} - K_{ij}),$$

Одноэлектронный интеграл

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_i) h_i \varphi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i$$

есть среднее значение одноэлектронного оператора

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}},$$

Он описывает кинетическую энергию электрона и потенциальную энергию его притяжения к ядрам молекулы.

Двухэлектронные интегралы

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_i) \varphi_i^*(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_j(\mathbf{x}_j) \varphi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j,$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_i) \varphi_j^*(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(\mathbf{x}_j) \varphi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j$$

Кулоновский



Обменный



Уравнения Хартри-Фока-Рутана

Ур-ния Хартри-Фока + приближение МО ЛКАО:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^M c_{i\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}).$$



С учетом ортонормировки МО $\int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}$, из условия стационарности энергии получают уравнения ХФР

$$\sum_{v=1}^M c_{iv} (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, M,$$

$F_{\mu v} = \int \chi_{\mu} \mathbf{F} \chi_v d\mathbf{r}$ — элементы матрицы оператора Фока \mathbf{F} в базисе атомных орбиталей

$$F_{\mu v} = \langle \mu | \mathbf{h} | v \rangle + \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{j\lambda} c_{j\sigma} (\langle \mu v | \lambda \sigma \rangle - \langle \mu \lambda | v \sigma \rangle).$$

$$\langle \mu | \mathbf{h} | v \rangle = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{x}_i) \mathbf{h} \chi_v(\mathbf{x}_i) d\mathbf{r}_i;$$

$$\langle \mu v | \lambda \sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}^*(\mathbf{x}_i) \chi_v^*(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_{\lambda}(\mathbf{x}_j) \chi_{\sigma}(\mathbf{x}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j;$$

$$\langle \mu \lambda | v \sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}^*(\mathbf{x}_i) \chi_{\lambda}^*(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_v(\mathbf{x}_j) \chi_{\sigma}(\mathbf{x}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j.$$

Уравнения ХФ нелинейны;
решение – итерационным методом ССП

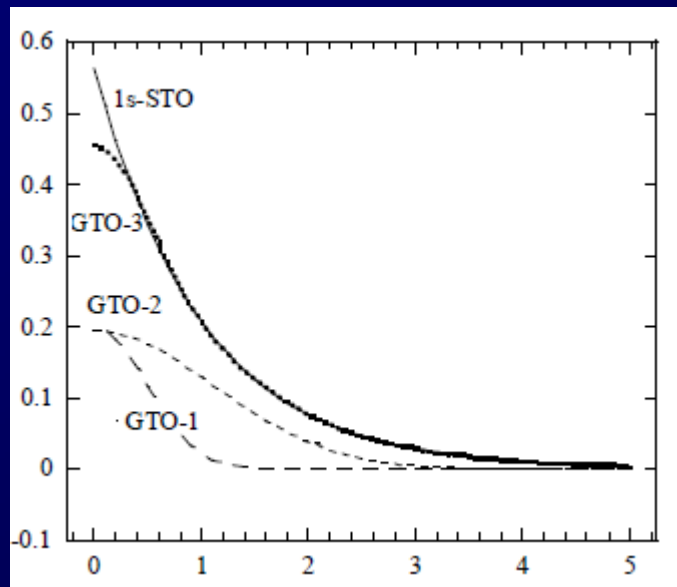
Базисные наборы

Угловые части АО— сферические гармоники;

радиальные части АО обычно аппроксимируют с помощью аналитических функций (**базисных функций**), чтобы упростить и ускорить вычисления.

В современных расчетах это обычно функции гауссова типа

$$g = Nr^{n-1}e^{-\alpha^2 r}Y_{lm}(\theta, \varphi)$$



Атомные базисные наборы (Фудзинага, Даннинг):

- Минимальный,
- Расширенный,
- базисный набор с поляризационными и диффузными функциями.



Базисные наборы Попла:

- $n\text{-}ijG^{**}$ или $n\text{-}ijG(d, p)$.



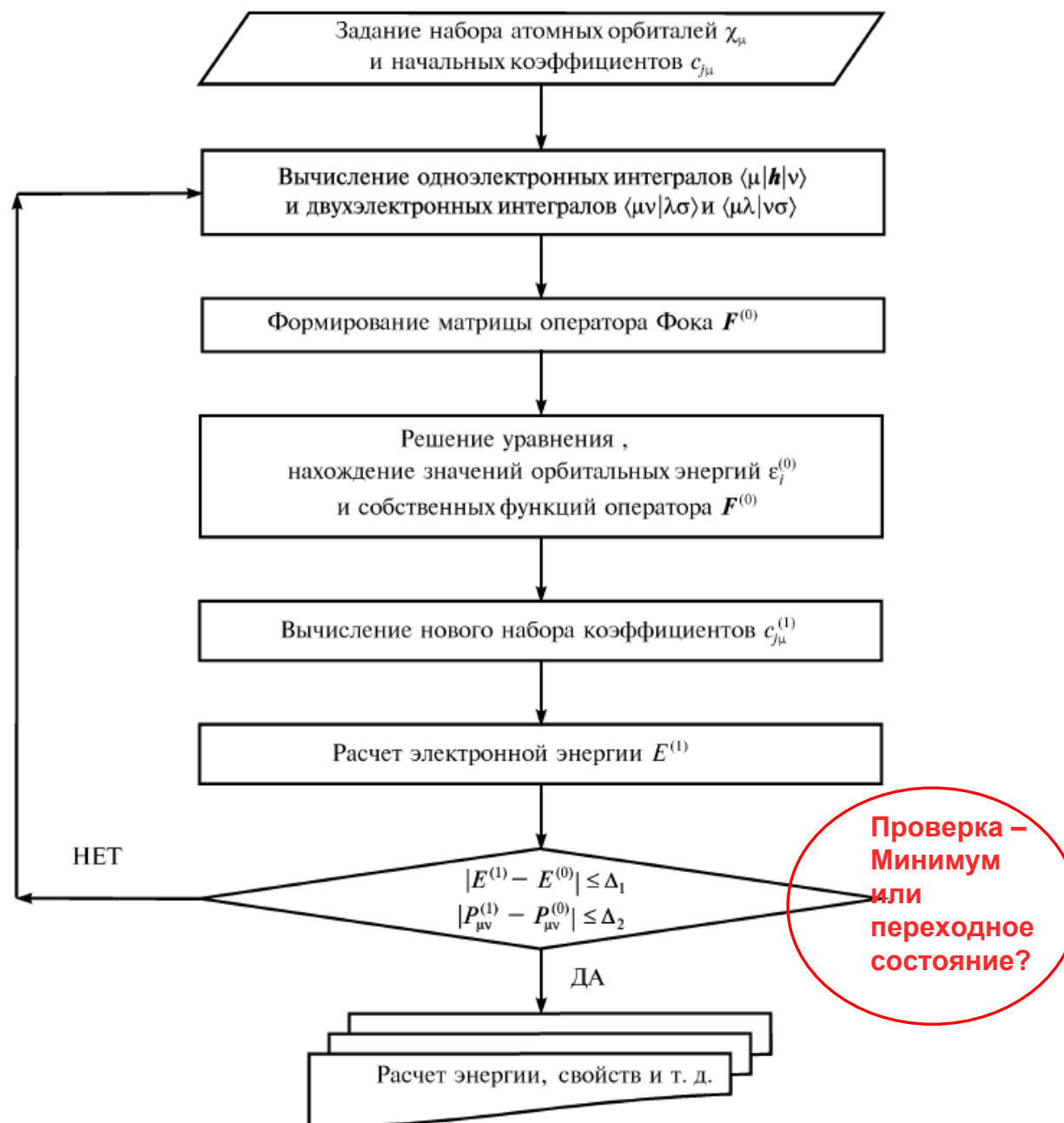
Корреляционно-согласованные валентные базисные наборы (*correlation consistent polarized valence basis sets*) - обозначаются как $cc\text{-}pVDZ$, $cc\text{-}pVTZ$..., *aug-cc-pVDZ*

(базис сбалансирован образом, чтобы были учтены все поляризационные функции, понижающие энергию на величину одного порядка: при использовании двух наборов поляризационных d функций необходимо также учесть один набор f функций, с которым связано такое же понижение энергии молекулы, как со вторым набором d функций)

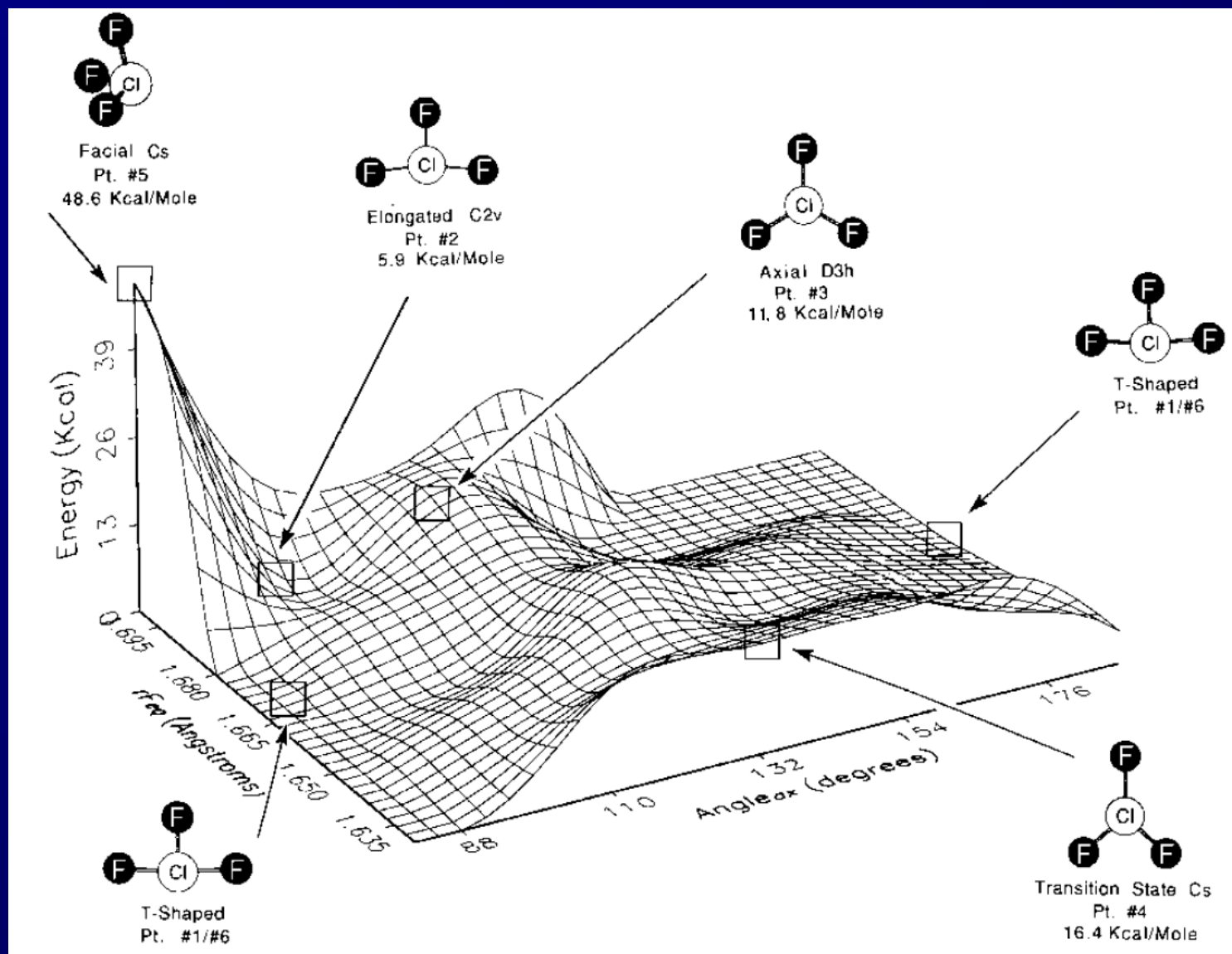
Некоторые базисные наборы Попла для молекул, содержащих атомы от Н до F

Базисный набор	Описание	Число базисных функций	
		Неводород-ные атомы	Атом водорода
STO-3G	Минимальный базисный набор (полуколичественные результаты в больших системах)	5	1
3-21G	Двухэкспоненциальный базисный набор (более точное представление для валентных орбиталей)	9	2
6-31G* или 6-31G(d)	Для неводородных атомов добавлены 6 поляризационных <i>d</i> -ОГТ (расчеты систем среднего размера).	15	2
6-31G** или 6-31G(d, p)	Для атомов водорода добавлены также 3 поляризационные <i>p</i> -ОГТ (полуколичественное исследование химической связи).	15	5
6-31+G* или 6-31G+(d)	Для неводородных атомов добавлены 4 диффузные ОГТ (системы с неподеленными парами, молекулярные анионы, возбужденные состояния)	19	2
6-31+G** или 6-31G+(d, p)	Для атомов водорода добавлены 3 диффузные <i>p</i> -ОГТ	19	5

Блок-схема вычислительного процесса решения уравнений Рутана



Стационарные точки ППЭ и изомеры молекулы ClF₃



Матрица Гессе 2-х производных энергии по координатам ядер

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}, \quad x = x, y, z$$

В гармоническом приближении в точке минимума энергии все частоты колебаний атомов должны быть вещественны, т.е. собственные значения матрицы Гессе должны быть положительны.

Проверка этого условия обязательна и обычно занимает время, на порядок большее, чем время решения уравнений

Пример 1: Метиловый эфир CH_3OCH_3

Персональный компьютер уровня P4, 3GHz.

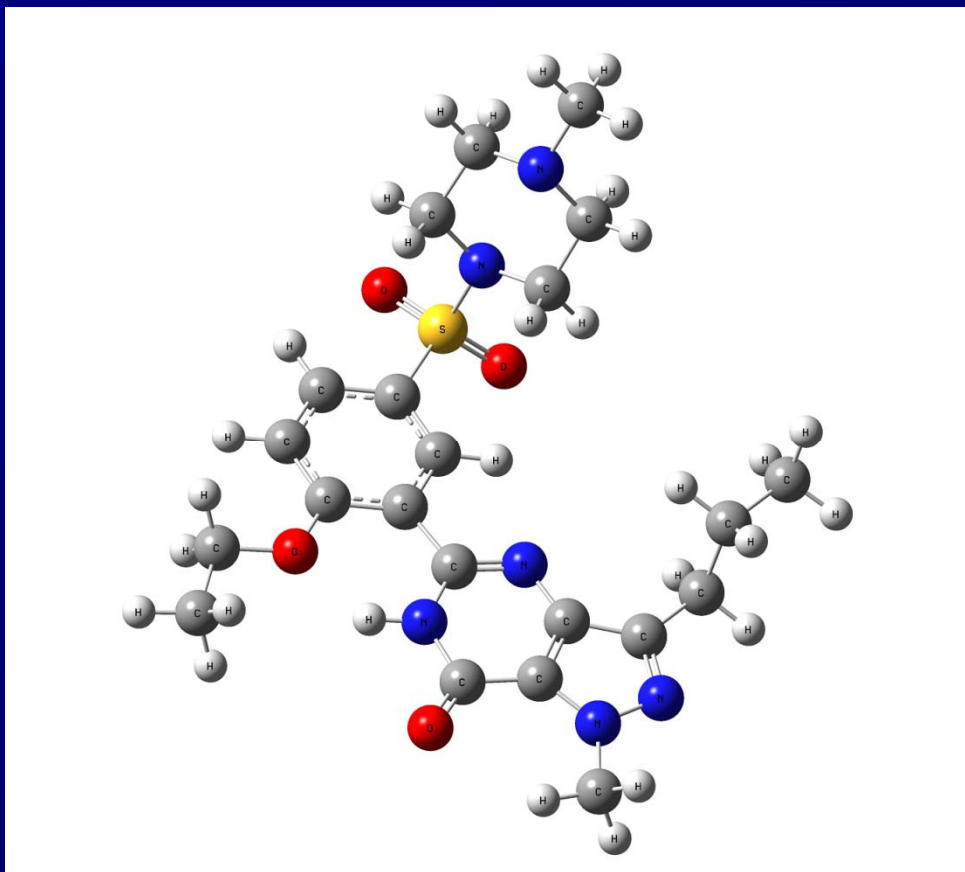
Метод MP2, базис 6-311G++ (Gaussian'03).

Начальные геометрические параметры получены в ходе оптимизации структуры методом ХФ.

Оптимизация геометрических параметров - 1 минута;

Анализ нормальных колебаний - 10 минут.

Пример 2: молекула силденафила цитрата C₂₂H₃₀N₆O₄S (виагра)



63 атома (H,C,O,N,S) на малом суперкомпьютере (4 узла уровня Pentium4/Prescott 3.2 GHz, 2Gb оперативной памяти на узел) на уровне теории DFT M062X/6-311++G**.

Стартовые геометрические параметры получены в этом же базисном наборе методом DFT/B3LYP (равновесная структура).

Время расчета (одна конформация):

Оптимизация геометрических параметров:

7 дней 23 часа 5 минут

Анализ нормальных колебаний:

16 дней 0 часов 35 минут

Точность расчета методом Хартри-Фока

(молекулы до 60 атомов, $Z < 10$)

Характеристика	Точность
Длины связей	$\pm 0.002 \text{ \AA}$
Валентные углы	$\pm 0.02^\circ$
Колебательные частоты	$\pm 11 \%$
Дипольные моменты	± 0.3 Дебай
Относительные энергии диссоциации и ионизации	$\pm 25\text{-}40$ ккал/моль

Пост-ХФ методы: учет электронной корреляции

Метод Х–Ф использует приближение независимых частиц и однодетерминантную волновую функцию. Межэлектронное взаимодействие учитывается в нем как сумма взаимодействий каждого электрона со средней электронной плотностью остальных электронов.

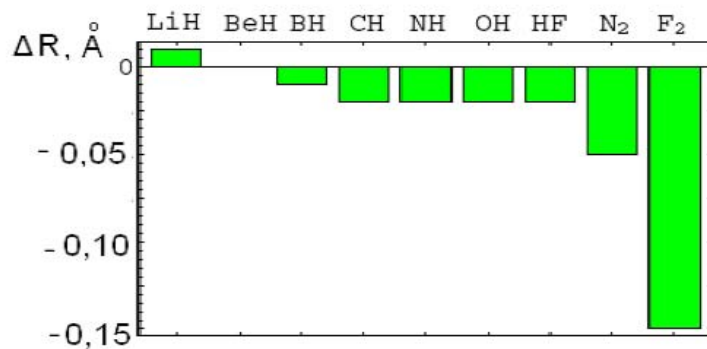
Но: между всеми электронами существует мгновенное кулоновское отталкивание, то есть их движение коррелировано. Изменение энергии, вызванное этими мгновенными кулоновскими взаимодействиями, называется *энергией корреляции*:

$$E(\text{корреляц}) = E(\text{точн}) - E(\text{ХФ}) < 0.$$

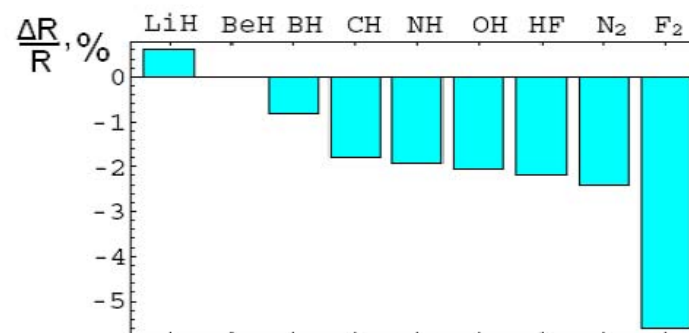
Разница в энергиях, рассчитанных с учетом и без учета корреляции, составляет около 1%, она химически существенна.

Погрешности определения межъядерных расстояний в некоторых двухатомных молекулах при игнорировании корреляции электронов:

а - абсолютные ошибки ΔR (Å), б – относительные ошибки $\Delta R/R$ (%)

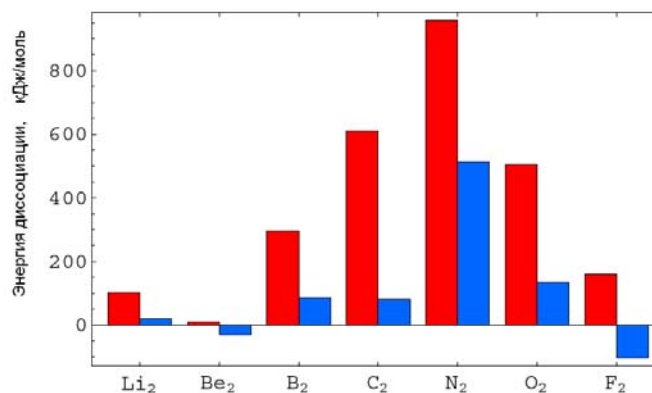


а



б

Энергии диссоциации двухатомных молекул, рассчитанные методом ОХФ и с учетом электронной корреляции



Динамическая корреляция - связана с электронным движением и вносит преобладающий вклад в энергию вблизи равновесия системы.

Статическая (нединамическая) корреляция - обусловлена невозможностью учесть в методе ХФ малые отличия в однодетерминантных волновых функциях из-за изменений молекулярной геометрии в ходе химических реакций или при электронных возбуждениях системы, и т.д.

«Правая-левая» корреляция - если двухцентровая химическая связь образуется парой электронов, описываемых одной и той же пространственной МО, то в тот момент, когда один из электронов находится вблизи ядра А («справа»), второй электрон с максимальной вероятностью можно найти около ядра В («слева»).

Аналогично - радиальная (т. е., проявляющаяся при удалении от ядра) и угловая корреляция.

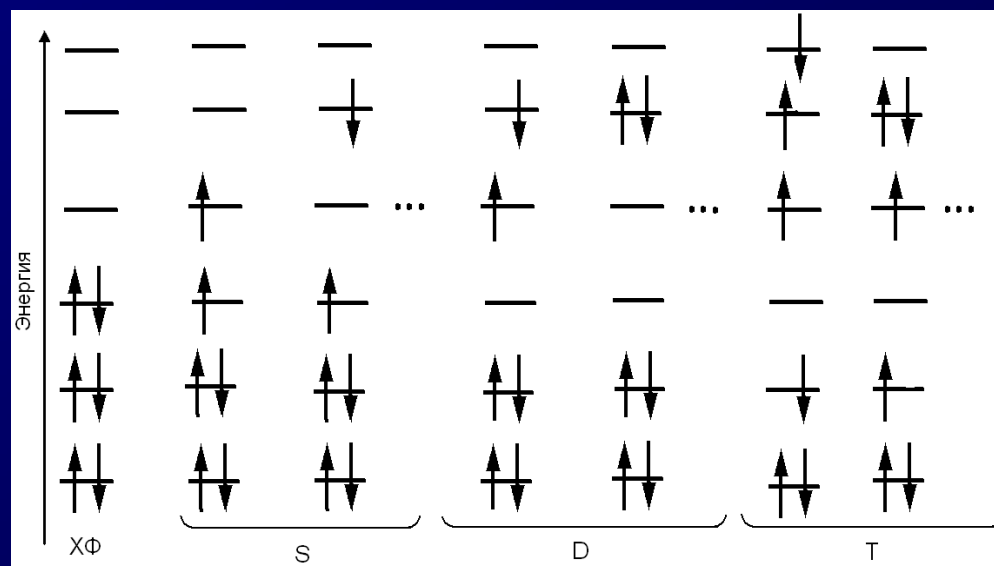
Методы учета корреляции электронов в орбитальных моделях:

- *метод конфигурационного взаимодействия,*
- *многоконфигурационный метод ССП,*
- *метод связанных кластеров,*
- *теория возмущений,*
- *метод валентных схем*

Метод конфигурационного взаимодействия и многоконфигурационный метод ССП

$$\Psi_{\text{KB}} = a_0 \Psi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \Psi_k$$

Формирование замещенных электронных конфигураций путем перемещения в детерминантах Слейтера электронов с МО, занятых в методе Хартри-Фока, на виртуальные МО.



S, D, T - однократно, двукратно и трехкратно замещенные конфигурации

K базисных функций $\rightarrow 2K$ спин-орбиталей,
($2K-N$) виртуальных орбиталей (N – число электронов).

**Число возможных конфигураций равно $(2K!)/[N!(2K-N)!]$
– полный метод КВ (full CI)**

В волновую КВ-функцию включают, как правило, однократно- и двукратно возбужденные электронные конфигурации - CISD (configuration interaction singles and doubles).

CISD для молекул из ≤ 10 атомов - учет около 90% корреляционной энергии и понижение энергию системы на 2–3 эВ; этого, в частности, достаточно, чтобы качественно правильно описать диссоциацию молекулы F_2 .

Следующий уровень - включение в многоэлектронную волновую функцию трех- (T) и четырехкратно (Q) замещенных детерминантов - методы CISDT и CISDTQ,

В «усеченных» методах CI энергии двух молекул, удаленных друг от друга на расстояние нескольких десятков ангстрем, отличны от суммы энергий свободных молекул из-за различий в выборе возбужденных конфигураций фрагментов - нарушается свойство **размерной согласованности**, присущее методу ХФ и полному методу КВ.

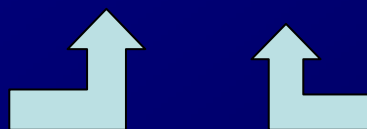
На расстояниях $\sim 5\text{\AA}$ не соблюдается также пропорциональность между энергией системы и энергиями составляющих ее подсистем (**size extensivity**).

Из-за этого расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии диссоциации молекул методом CI недостаточно точны.

Теория возмущений

$$H = H_0 + H'$$

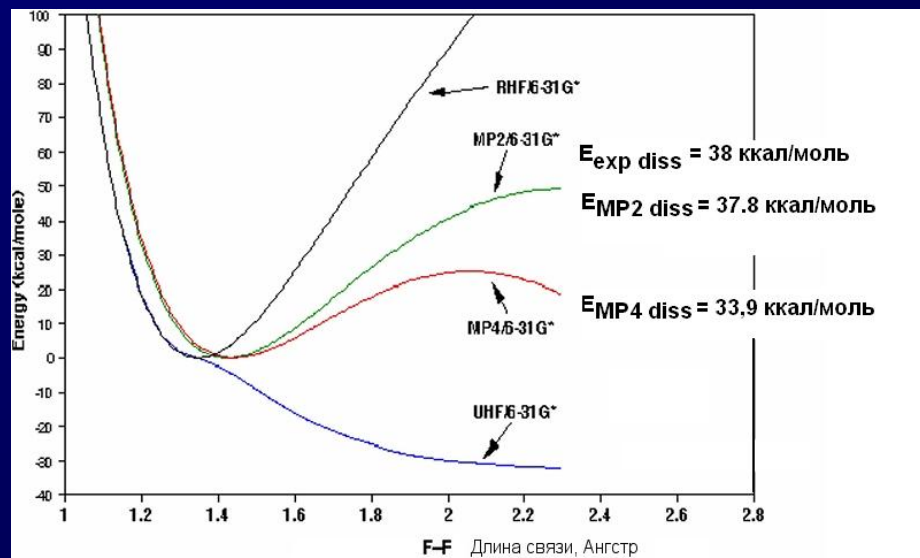
Гамильтониан
модельной системы



Гамильтониан
возмущения

$H_0 = F$ — теория возмущений Меллера-Плессета: MP2, MP3, MP4, ...

Теория возмущений дает невариационное решение, и энергия корреляции может завышаться

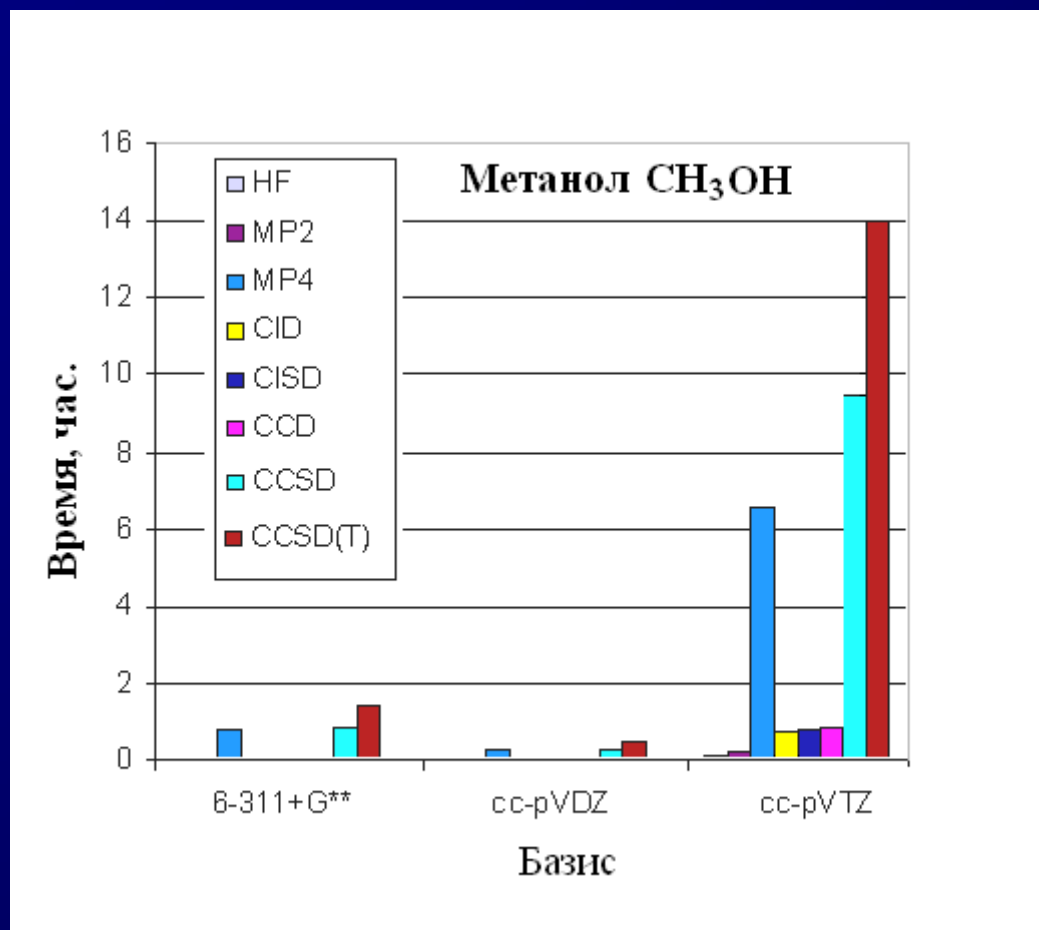


Точность расчета методом связанных кластеров

(молекулы до 20 атомов, $Z < 10$)

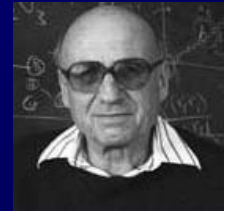
Характеристика	Точность
Длины связей	$\pm 0.004 \text{ \AA}$
Валентные углы	$\pm 0.03^\circ$
Колебательные частоты	$\pm 2\%$
Дипольные моменты	± 0.05 Дебай
Относительные энергии диссоциации и ионизации	± 1.5 ккал/моль

Сравнение производительности разных расчетных методов: расчет молекулы метанола с использованием базисов различной широты



Метод Кона-Шэма

Теорема Хоэнберга-Кона единственным образом связывает ЭП и энергию системы



Идея Кона и Шэма (единственный детерминант):

$$E_{\text{КШ}}[\rho] = T_{\text{КШ}}[\rho] + \int V_{\text{я}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho].$$

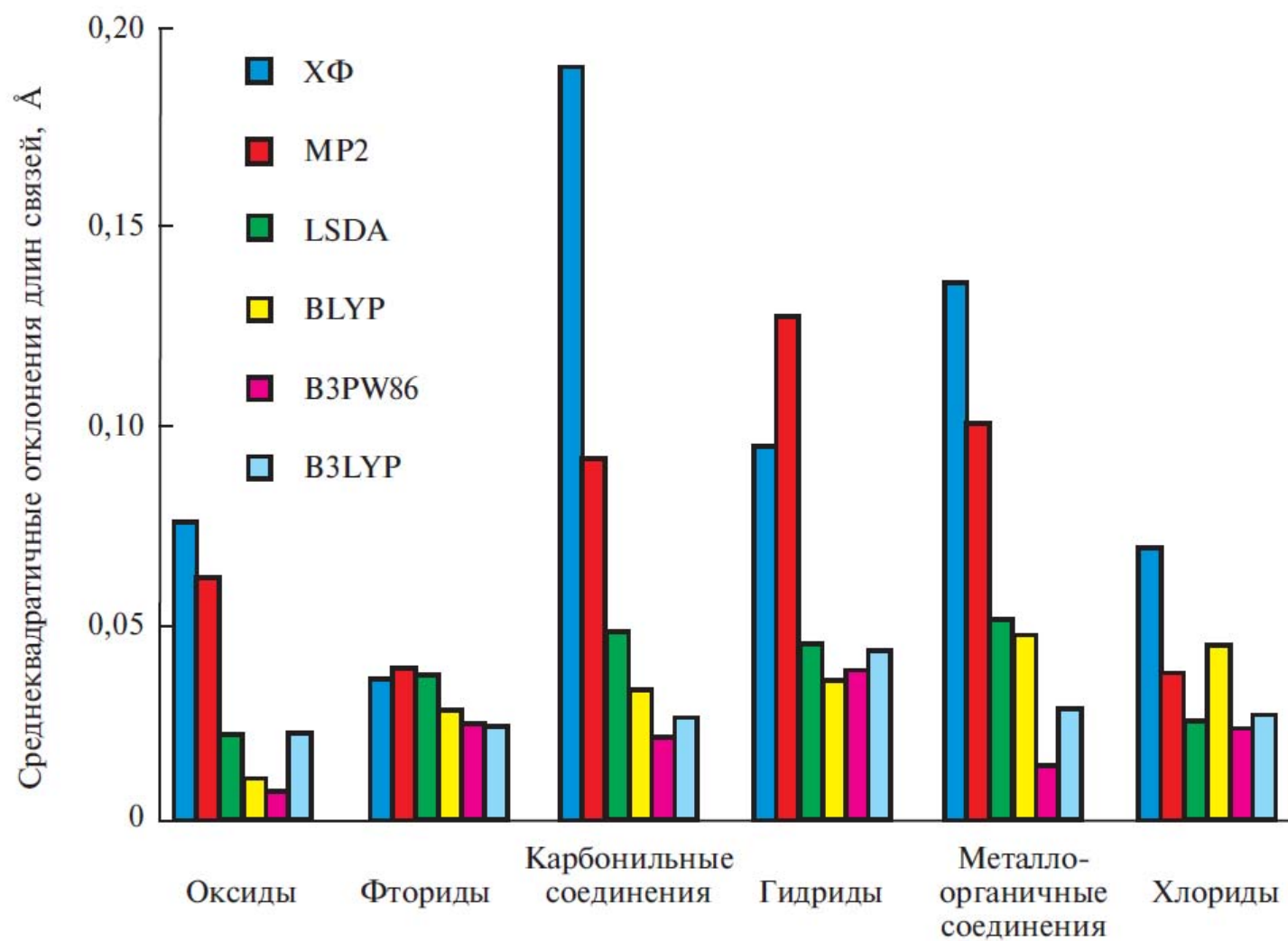
$$T_{\text{КШ}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r})$$

ϕ_i — орбитали Кона—Шэма, которые описывают состояния невзаимодействующих электронов и дают электронную плотность основного состояния

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i [\phi_i(\mathbf{r})]^2,$$

совпадающую в каждой точке с $\rho_{\text{точн}}(\mathbf{r})$.

$$V_{\text{я}}(\mathbf{r}) = \sum_a^K \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|}$$



Рассмотренные методы можно расположить в следующем порядке повышения точности расчета энергии:

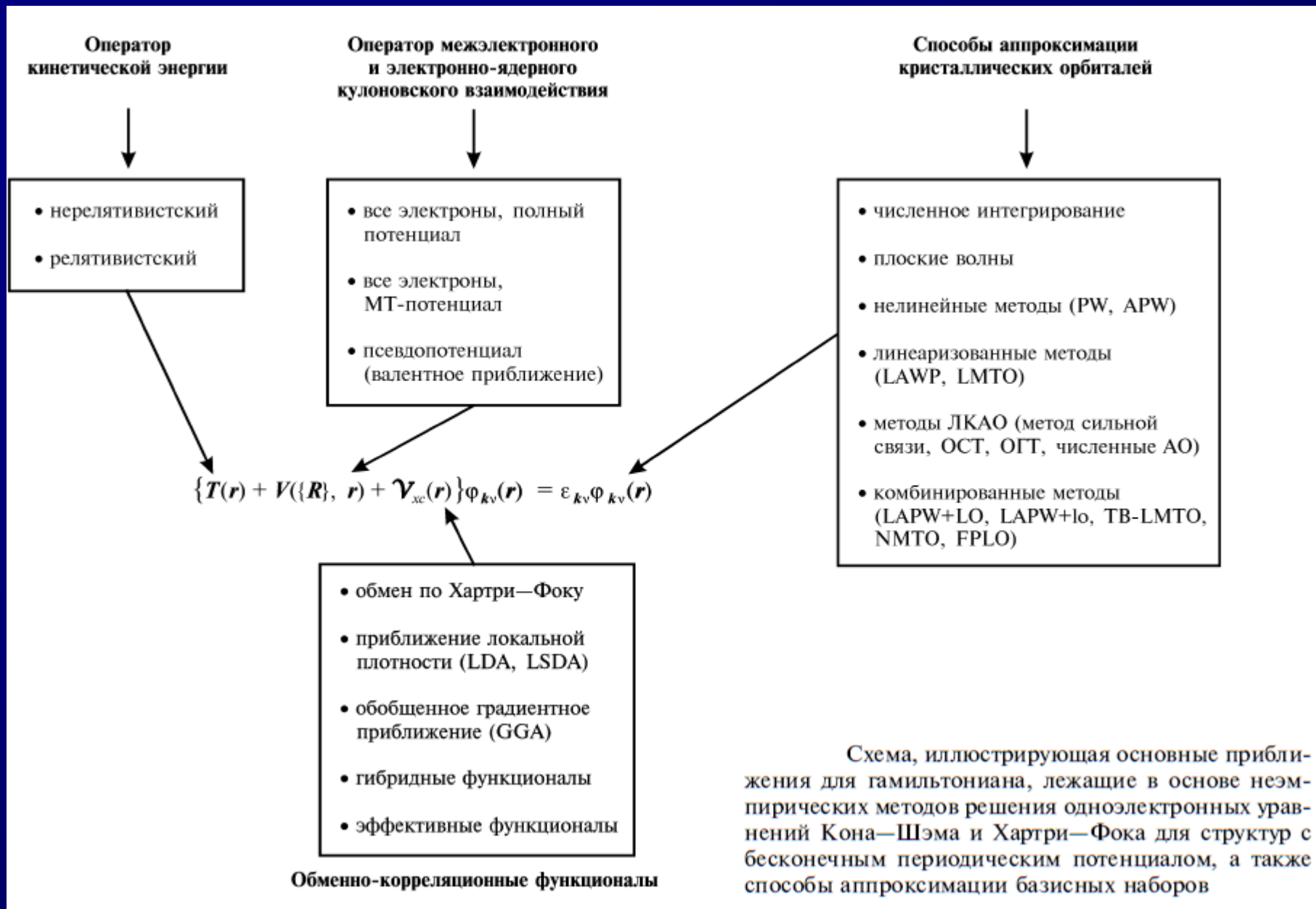
$$\text{ХФ} < \text{MP2} \approx \text{KS/B3LYP} < \text{MP4} \leq \text{CISD} < \text{MP4SDQ} \approx \\ \approx \text{QCISD} \approx \text{CCSD} < \text{MP4} < \text{QCISD(T)} \approx \text{CCSD(T)}.$$

Расчет на уровне теории CCSD(T) обеспечивает точность расчета полной энергии 1—2 ккал/моль и лучше. Таким образом, современная вычислительная квантовая химия позволяет проводить расчеты энергетических характеристик молекул с химической точностью.

**Рекомендуемые уровень расчета и минимальные базисные наборы,
обеспечивающие описание свойств молекул**

Свойства	Метод и базис
Молекулярная геометрия, силовые постоянные, вращательные и инверсионные барьеры	HF/6-31G(d, p); B3LYP/6-31G(d, p)
Дипольные моменты	MP2/6-31G(d, p); B3LYP/6-31G(d, p)
Распределение электронной плотности (химическая связь)	MP2/6-311G(2fd, 2dp) [aug-cc-pVDZ]; B3LYP/6-311G(2fd, 2dp) [aug-cc-pVDZ] + D*
Внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Водородные связи	MP2/6-311++G(2fd, 2dp) [aug-cc-pVTZ]; B3LYP/6-311++G(2fd, 2dp) [aug-cc-pVTZ] + D*
Энергии диссоциации молекул и энергии реакций	QCISD/6-311++G(d, p); G3 или G4

Расчеты периодических твердых тел



List of quantum chemistry and solid state physics software - Wikipedia, the free encyclopedia

W http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid_state_physics_software

Файл Правка Вид Избранное Сервис Справка

X Search Go f TV E-mail Notifier 9°C

★ Избранное энергия диссоциа... W List of quantum ... x



WIKIPEDIA
The Free Encyclopedia

Main page
Contents
Featured content
Current events
Random article
Donate to Wikipedia

Interaction
Help
About Wikipedia
Community portal
Recent changes
Contact Wikipedia

Toolbox

Print/export

Languages
Italiano

Article Discussion



Wiki Loves Monuments: Photograph a monument, h

List of quantum chemistry and solid state physics software

From Wikipedia, the free encyclopedia

Quantum chemistry computer programs are used in *computational chemistry* to implement the methods of *quantum chemistry*. Most include the Hartree–Fock (HF) and some post-Hartree–Fo open source and commercial software. Most of them are large, often containing several separate programs, and have developed over many years.

The following table illustrates the capabilities of the most versatile software packages that show an entry in two or more columns of the table.

Package	License	Lang.	Basis	Periodic	Mol. mech.	Semi-emp.	HF	Post-HF	DFT
ABINIT	GPL	Fortran	PW	3d	Yes	No	No	No	Yes
ACES II	Academic	Fortran	GTO	No	No	No	Yes	Yes	Yes
ACES II MAB	Academic	Fortran	GTO	No	No	No	Yes	Yes	No
ACES III	GPL	Fortran/C++	GTO	No	No	No	Yes	Yes	No
ADF	Commercial	Fortran	STO	Any	Yes	Yes ⁴	Yes	No	Yes
Atomistix ToolKit (ATK)	Commercial	C++/Python	NAO/EHT	3d ⁹	Yes	Yes	No	No	Yes
BigDFT	GPL	Fortran	Wavelet	Any	Yes	No	Yes	No	Yes
CADPAC	Academic	Fortran	GTO	No	No	No	Yes	Yes	Yes
CASINO (QMC)	Academic	Fortran 95	GTO / PW / Spline / Grid / STO	Any	No	No	Yes	Yes	No
CASTEP	Academic (UK) / Commercial	Fortran	PW	3d	Yes	No	Yes ⁵	Yes	Yes
CFOUR	Academic	Fortran	GTO	No	No	No	Yes	Yes	No
COLUMBUS	Academic	Fortran	GTO	No	No	No	Yes	Yes	No
CONQUEST	Academic	Fortran 90	NAO/Spline	3D	Yes	No	Yes ⁵	No	Yes
COSMOS	Commercial	Unknown	Unknown	Unknown	Yes	Yes	No	No	No
CP2K	GPL	Fortran 95	Hybrid GTO / PW	Any	Yes	Yes	Yes	No	Yes
CPMD	Academic	Fortran	PW	Any	Yes	No	Yes	No	Yes
CRYSTAL	Academic (UK) / Commercial	Fortran	GTO	Any	Yes	No	Yes	Yes ¹⁰	Yes
DACAPO	GPL ? ¹	Fortran	PW	3d	Yes	No	No	No	Yes
DALTON	Academic	Fortran	GTO	No	No	No	Yes	Yes	Yes
DFTB+ #	Academic / Commercial	Fortran 95	NAO	Any	Yes	Yes	No	No	No
DFT++ #	GPL	C++	PW / Wavelet	3d	Yes	No	No	No	Yes
DIRAC	Academic	Fortran 77, Fortran 90, C	GTO	No	No	No	Yes	Yes	Yes
DMol3 #	Commercial	Unknown	Numeric AOs	3d	No	No	No	No	Yes
ELK	GPL	Fortran 95	FP-LAPW	3d	Unknown	Unknown	Yes	Unknown	Yes
ErgoSCF #	GPL	C++	GTO	No	No	No	Yes	Yes	Yes
EXCITING	GPL	Fortran 95	FP-LAPW	3d	Unknown	Unknown	Yes	Unknown	Yes
FLEUR #	Academic	Fortran 95	FP-(L)APW+lo	3d, 2d, 1d	No	No	Yes	Yes	Yes
FHI-aims #	Commercial	Fortran	NAO	Any	Yes	No	Yes	Yes	Yes
FreeON	GPL	Fortran 95	GTO	Any	Yes	No	Yes	Yes	Yes
Firefly / PC GAMESS	Academic	Unknown	GTO	No	Yes ³	Yes	Yes	Yes	Yes

Часть II. Основные методы современной теории химической связи и межмолекулярных взаимодействий (продолжение)

«"Нельзя ли предположить, что при образовании кристалла частицы не только стали в строй и в ряды, застывая в правильных фигурах, но также посредством некоторой полярной способности повернули свои одинаковые стороны в одинаковом направлении?"

И.Ньютон

Часть III. Интерпретация результатов расчета и измерений в современной теории химической связи и межмолекулярных взаимодействий



With old-fashioned chemical concepts, which at first seemed to have their counterparts in Molecular Quantum Mechanics, the more accurate the calculations became the more the concepts tended to vanish into thin air. So we have to ask, should we try to keep these concepts—do they still have a place—or should they be relegated to chemical history. Among such concepts are electronegativity, hybridization, population analysis, charges on atoms, even the idea of orbitals (should we now concentrate on geminals?). I think that these concepts will have defenders here, but that anyway they are in need of continued scrutiny.

Robert S. Mulliken. J. Chem. Phys. 43, S2, (1965).

Основные методы интерпретации результатов расчета и измерений:

- Орбитальные представления, NBO-анализ.
- Квантово-топологическая теория молекулярной структуры,
- Анализ энергетических вкладов во взаимодействие (Морокума),
- Функция локализации электронов (ELF),
- Анализ распределения электростатического потенциала.

Орбитальная картина химической связи

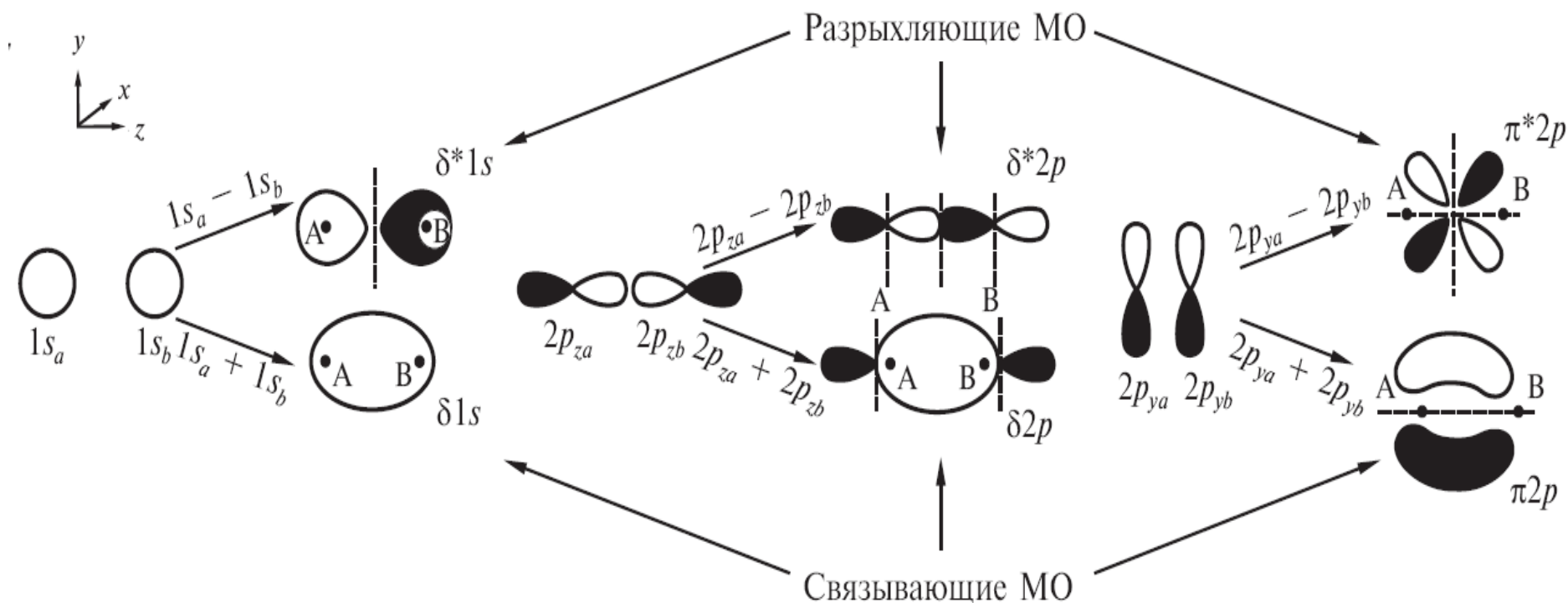
Конструктивная и деструктивная интерференция орбиталей

Образование химической связи происходит в результате электростатического взаимодействия электронов и ядер, перекрывания атомных электронных облаков и действия квантово-механических эффектов: интерференции волновых функций, электронной делокализации и обмена.

В теории МО химическая связь описывается с помощью связывающих, антисвязывающих (разрыхляющих) и несвязывающих орбиталей, число и тип которых определяется принципом Паули.

Приближение МО ЛКАО: МО формируются в результате перекрывания АО.

Интерференция АО может носить как конструктивный (перекрывание АО в фазе), так и деструктивный (перекрывание АО в противофазе) характер.



Разрыхляющие МО имеют на 1 узловую поверхность больше, чем соответствующие связывающие МО

Несвязывающие МО формируются преимущественно из орбиталей атомного характера: эти орбитали описывают, например, остовные электроны и неподеленные электронные пары.

В многоатомных системах одна и та же МО может иметь как связывающий, так и разрыхляющий характер в разных точках пространства, в зависимости от природы перекрывания соответствующих АО

Анализ заселенностей орбиталей по Малликену



Как количественно оценить вклады различных АО в МО?

Матрица плотности или матрица зарядов-порядков связей P с элементами

$$P_{\mu\nu} = c_{i\mu} c_{i\nu}$$

(суммирование ведется по занятым МО). Электронная часть энергии молекулы с закрытыми оболочками:

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

Матрица плотности описывает распределение электронной плотности по молекуле в орбитальном приближении следующим образом (закрытые оболочки):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{j\mu} c_{j\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r})$$

Выделим вклады АО атомов A и B :

$$\rho(r) = 2 \sum_I \sum_J \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I, J) \chi_{\alpha}^*(r) \chi_{\beta}(r), \quad \alpha \in I, \beta \in J.$$

Здесь индексы I и J нумеруют атомы, а α и β - АО, принадлежащие этим атомам.

**Разделение между 2-мя атомами орбитальных вкладов
в электронную плотность (молекула CO в минимальном базисе)**

		АО атома 1					АО атома 2				
Номер		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
АО		1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
АО атома 1	1	1s	P ₁₁	P ₁₂	.	.	.	P ₁₆	.	.	.
	2	2s		P ₂₂
	3	2p _x			P ₃₃	.				.	.
	4	2p _y				P ₄₄					.
	5	2p _z					P ₅₅				.
АО атома 2	6	1s					P ₆₆	P ₆₇	.	.	.
	7	2s						P ₇₇			
	8	2p _x							P ₈₈		
	9	2p _y								P ₉₉	
	10	2p _z									P _{10 10}

Атом 1

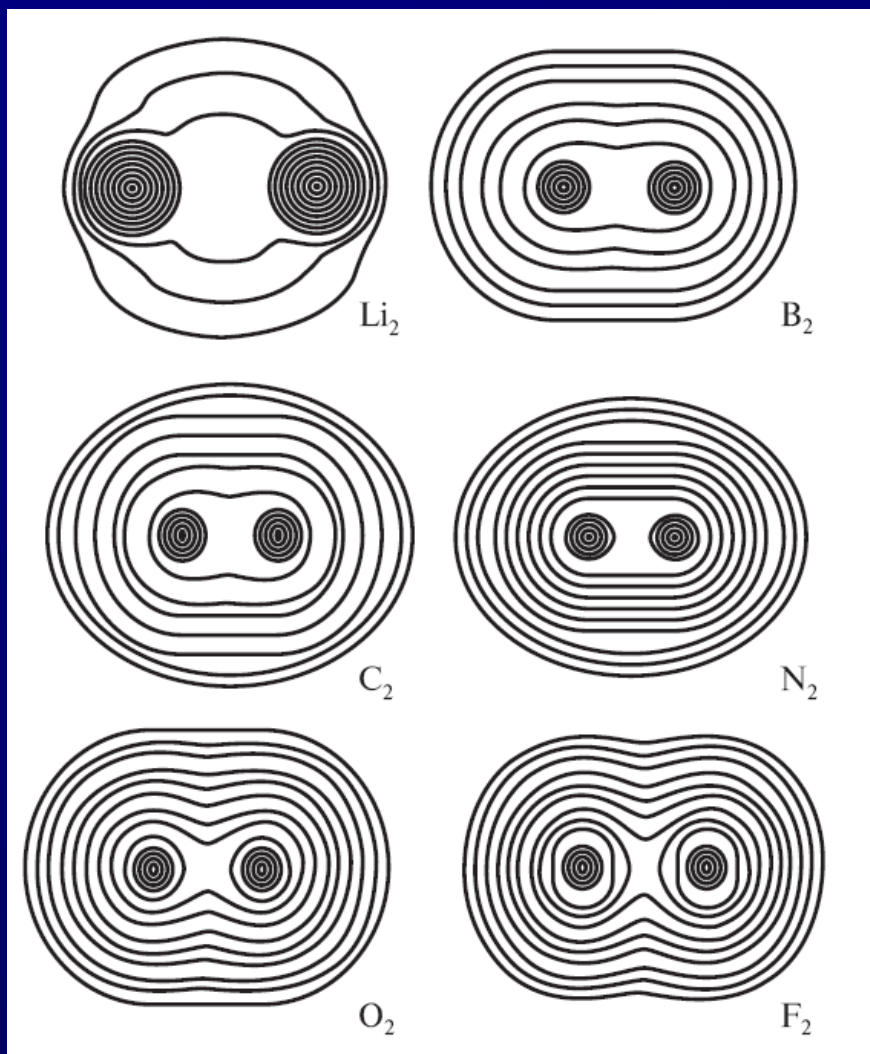
Межатомные
вклады

Атом 2

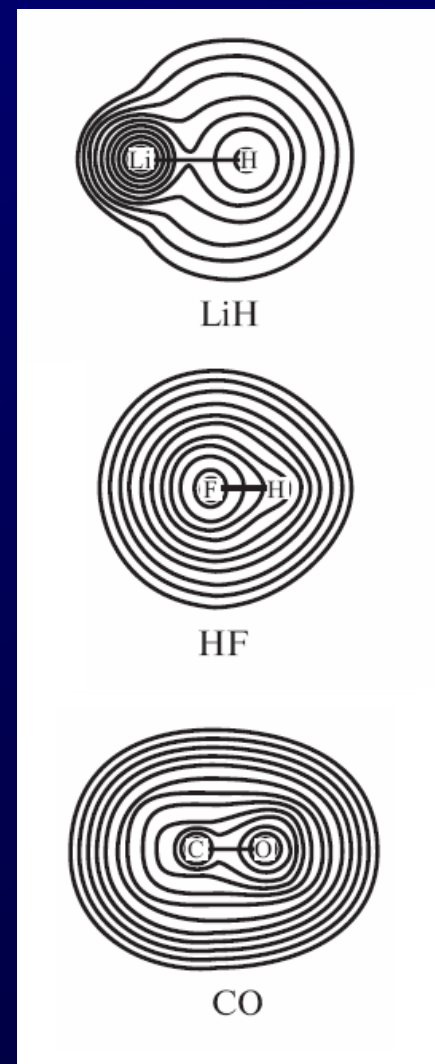
Электронно-плотностная картина химической связи

Трактовка электронной плотности

Распределение электронной плотности
в гомоядерных двухатомных молекулах



Распределение электронной плотности
в гетероядерных двухатомных молекулах



Деформационная электронная плотность

При сближении атомов

1) Каждый атом ориентируется таким образом, что действующая на него электростатическая сила, оказывается направленной в сторону соседних атомов, создающих электрическое поле.

Причины:

- *электростатическое взаимодействие* сферических атомов,
- *поляризационное* и
- *дисперсионное взаимодействия.*

Последние два эффекта вызывают также

- *гибридизацию орбиталей* и
- *промотирование атома* в некоторое валентное состояние.

2) При сближении атомов на расстояние менее 7Å, начинают проявляться квантово-механические эффекты:

- *интерференция волновых функций,*
- *делокализация электронов* по всей молекуле и
- *обмен электронов.*

Деформационная электронная плотность $\delta\rho(r)$ описывает, как изменилось электронное распределение при образовании молекулы из атомов:

$$\delta\rho(r) = \rho_{\text{мол}}(r) - \sum_A \rho_A(r)$$

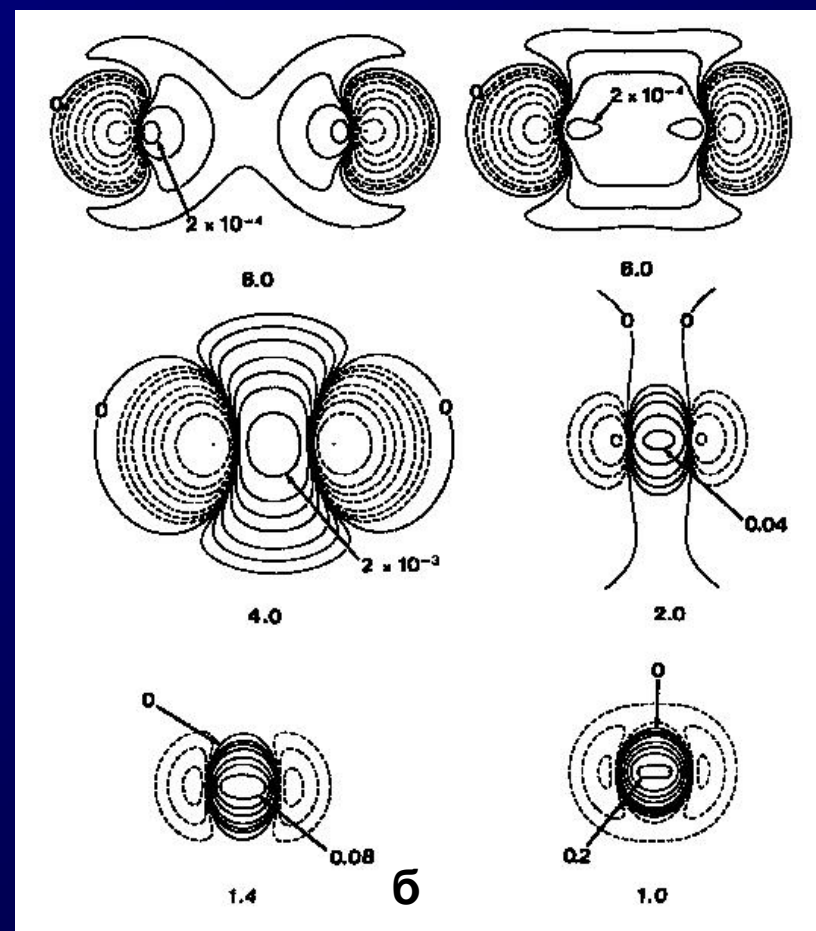
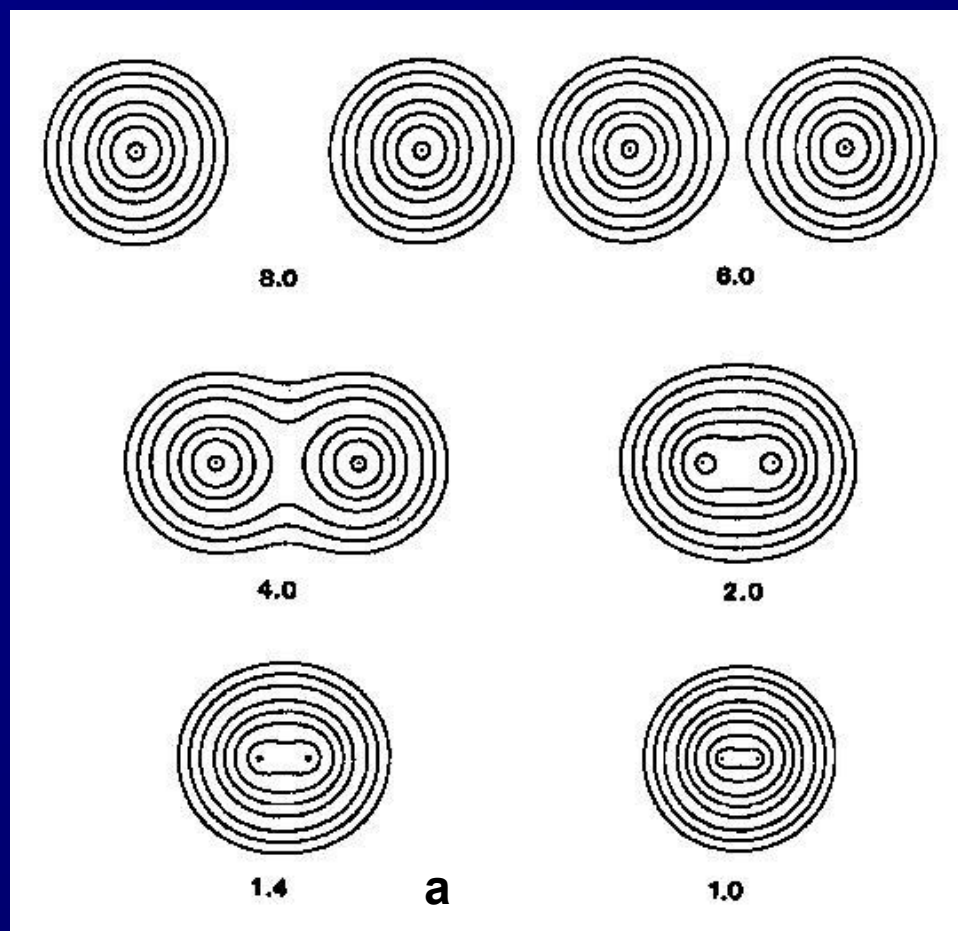
$\rho_{\text{мол}}$ - ЭП молекулы, $\sum_A \rho_A = \rho_{\text{пром}}$ - сумма ЭП свободных атомов (*промолекула*): ядра в промолекуле расположены там же, где и ядра в реальной молекуле.

Единственного определения промолекулы нет. Простейший способ выбора - $\rho_{\text{пром}}$ как совокупность атомов со сферически усредненными ЭП. В этом случае $\delta\rho$ называется стандартной деформационной ЭП.

Независимо от определения, промолекула является лишь удобным вспомогательным модельным понятием: ее нельзя описать детерминантом из атомных волновых функций, для нее также несправедливы теоремы вириала и Гельмана-Фейнмана, а также принцип Паули и т. д.

Какая химическая информация содержится в деформационной электронной плотности?

Полная (а) и деформационная (б) ЭП молекулы водорода при разных межъядерных расстояниях. Непрерывные линии соединяют точки с избыточной по отношению к суперпозиции сферических атомов ЭП, а прерывистые - с недостаточной ЭП



Равновесное межъядерное расстояние равно 1,4 атомных единиц длины

Атомы входят в молекулу как свободные и, в принципе, каждый из них должен находиться в низшем энергетическом (основном) состоянии.

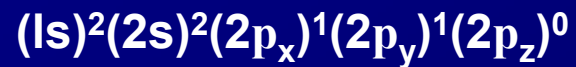
Электронная волновая функция такого атома может быть: 1)

1) *пространственно невырожденной* - можно указать, какие АО заселены электронами (атомы H, Li, N, ...)

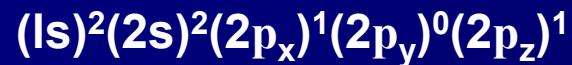
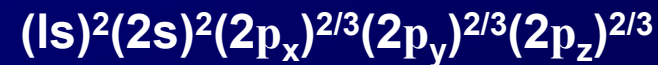
2) *n-кратно пространственно вырожденной*, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. Вырождение имеет место в атомах, имеющих частично заполненную электронами р-подоболочку (атомы B, C, O, F; $n=3$). ЭП этих атомов в основном состоянии несферична, однако экспериментально определить, какие именно р-орбитали заняты электронами, невозможно.

Электронное состояние таких атомов есть линейная комбинация «чистых» основных состояний с одинаковой энергией, но с различным размещением электронов на вырожденных АО. ЭП таких атомов в молекуле следует рассматривать как статистическое среднее ЭП «чистых» состояний.

Пример. Свободный атом С имеет три электронные конфигурации с одинаковой энергией:



Усредненная электронная конфигурация атома С



Заселенности АО в «усредненном» по ЭП атоме могут быть нецелочисленными!

Для стандартной деформационной плотности снимается вопрос выбора ориентации АО для атомов в том или ином валентном состоянии

Важно: классическая электростатическая энергия взаимодействия сферических атомов отрицательна; т.о. образом, силы, действующие на ядра в молекуле, связывающие и молекула всегда стабильна относительно атомов, удаленных на бесконечность.

Энергии электростатического взаимодействия некоторых пар сферических атомов, разделенных расстояниями, равными равновесным расстояниям в соответствующих молекулах

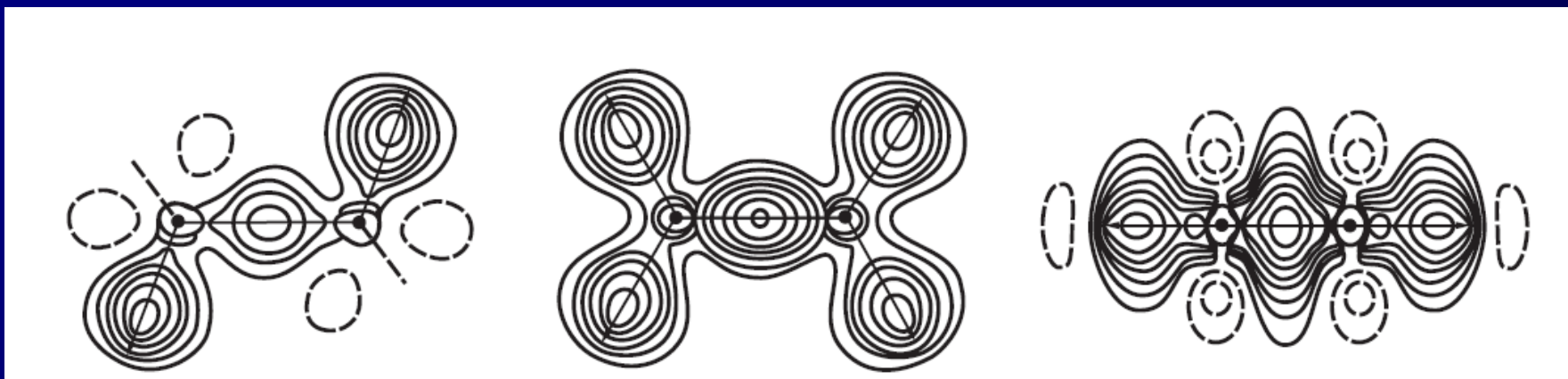
(M.A. Spackman, E.N. Maslen, J. Phys. Chem. (1986) 90, 220)

Пара атомов	Расстояние, Å	Энергия, кДж/моль
H ₂	0,741	-5,79
Li ₂	2,673	-37,62
B ₂	1,590	-388,76
C ₂	1,243	-881,71
N ₂	1,098	-1383,33
O ₂	1,208	-975,28
F ₂	1,412	-355,00
HF	0,917	-399,37
<u>LiF</u>	1,564	-131,20
CN	1,172	-1080,43
CO	1,128	-1210,66

Стандартная деформационная ЭП характеризует полное
(внутри- и межатомное) перераспределение электронов

Величины положительных максимумов и отрицательных минимумов в областях σ - и π -связей на стандартных картах деформационной ЭП зависят от соотношения величин эффектов *перекрывания* атомных (сферических) электронных облаков и *квантово-механических эффектов интерференции* волновых функций, *электронной делокализации и обмена*.

Деформационные плотности ординарных, двойных и тройных связей С - С

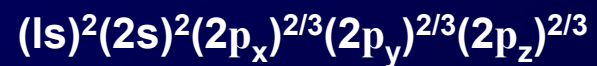


Ацетилен C_2H_2

Этилен C_2H_4

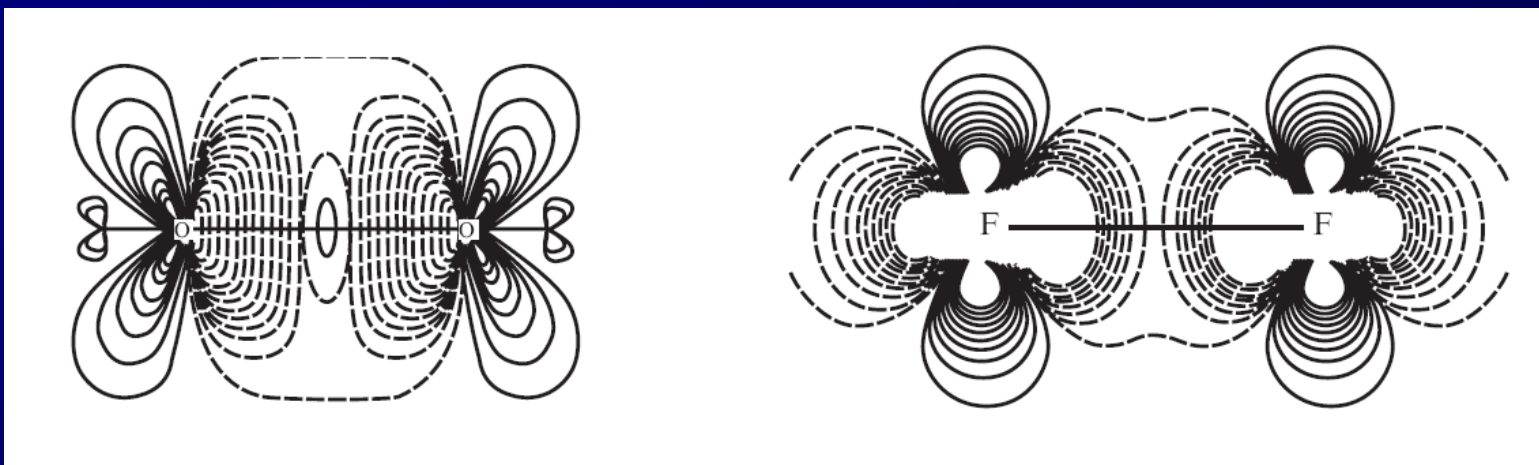
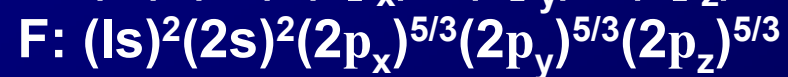
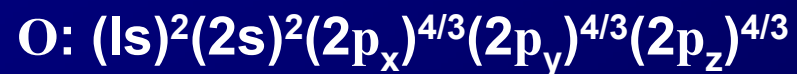
Этан C_2H_6

Электронная конфигурация атома С в промолекуле (стандартная ДЭП):



Стандартная деформационная электронная плотность в одинарной (F_2) и двойной (O_2) связях, образованных атомами с более чем наполовину заполненными электронными оболочками.

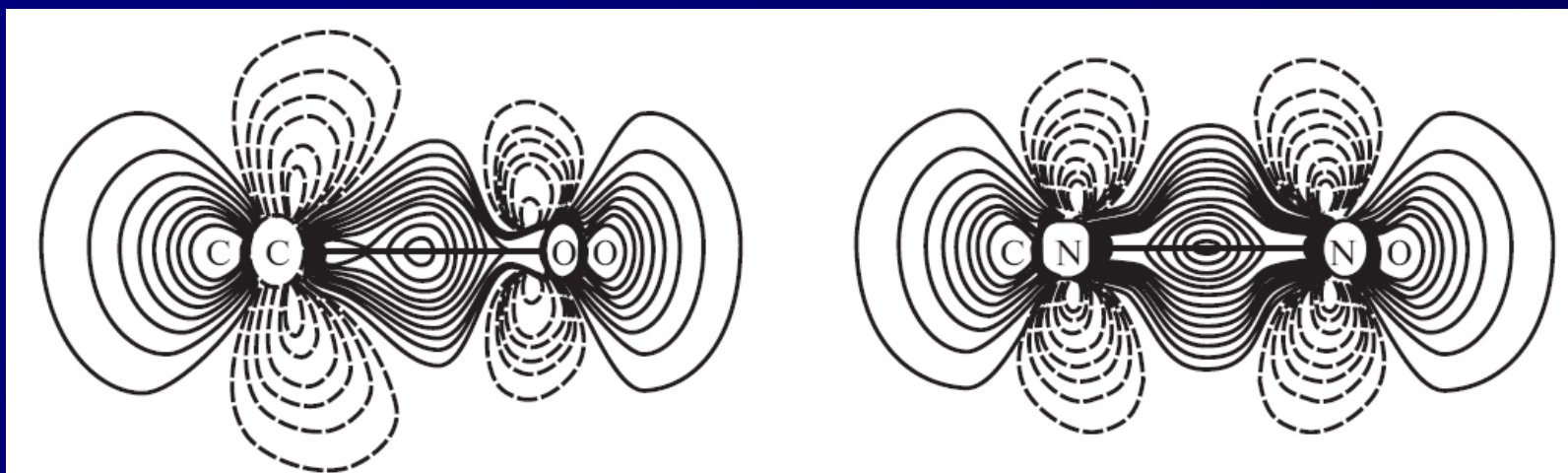
Электронные конфигурации атомов в молекуле:



Стандартная деформационная электронная плотность в тройных связях:

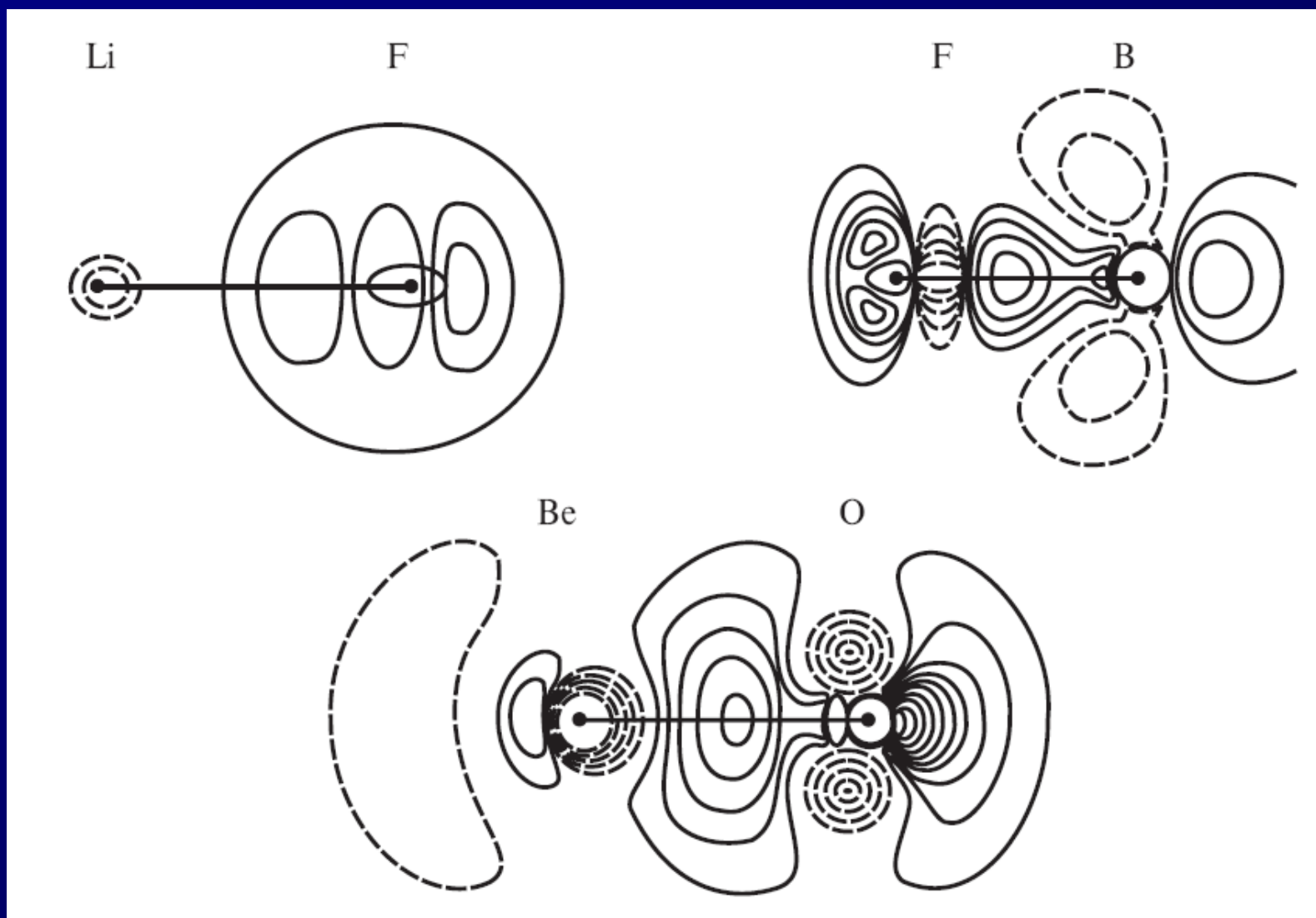
Пики электронной плотности удлинены в направлениях, перпендикулярных линиям связей.

Позади положений ядер видны пики, отвечающие неподеленным электронным парам.



При взаимодействии атомов разного сорта пик ДЭП смещается к более электроотрицательному атому (полярная ковалентная связь).

Деформационная электронная плотность ионных и полярных связей



Хорошо видно удлинение пика ДЭП, отвечающее участию π -АО в образовании двойной связи Be-O

Анализ карт деформационной ЭП приводит к след. выводам:

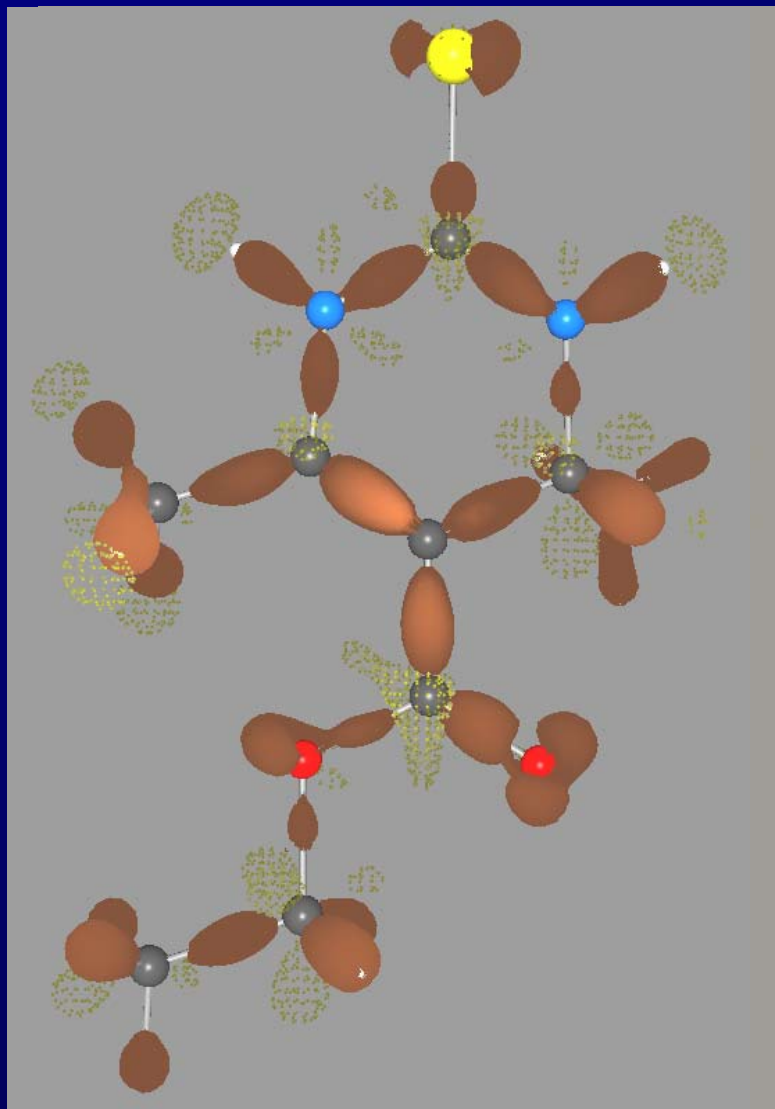
Электроны концентрируются там, где в молекуле имеет место конструктивная интерференция АО. ЭП уменьшается по сравнению с суперпозицией атомов на занятых электронами разрыхляющих МО и близ узловых поверхностей МО. На хорошо локализованных несвязывающих МО, например, МО, описывающих неподеленные электронные пары, и в некоторых областях разрыхляющих МО, полностью занятых электронами, ЭП также возрастает.

Узлы волновых функций и характер распределения ЭП.

По мере увеличения главного квантового числа (и, следовательно - числа узлов) σ -орбиталей ортогональность перекрывающихся волновых функций в совокупности с принципом Паули снижает величину σ -плотности электронов в межъядерном пространстве.

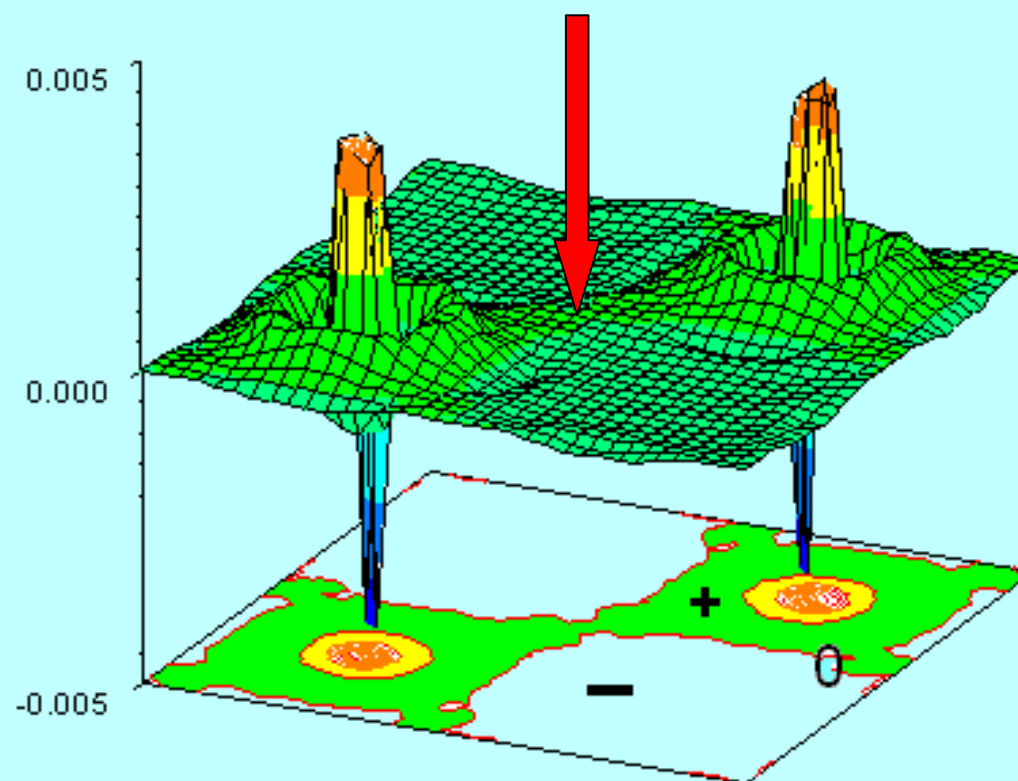
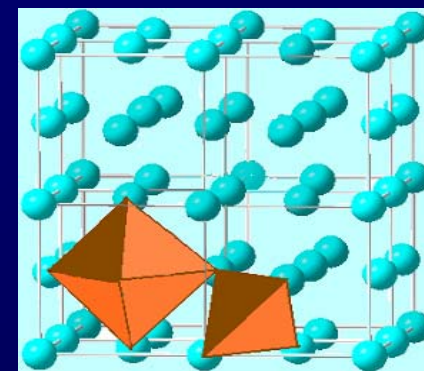
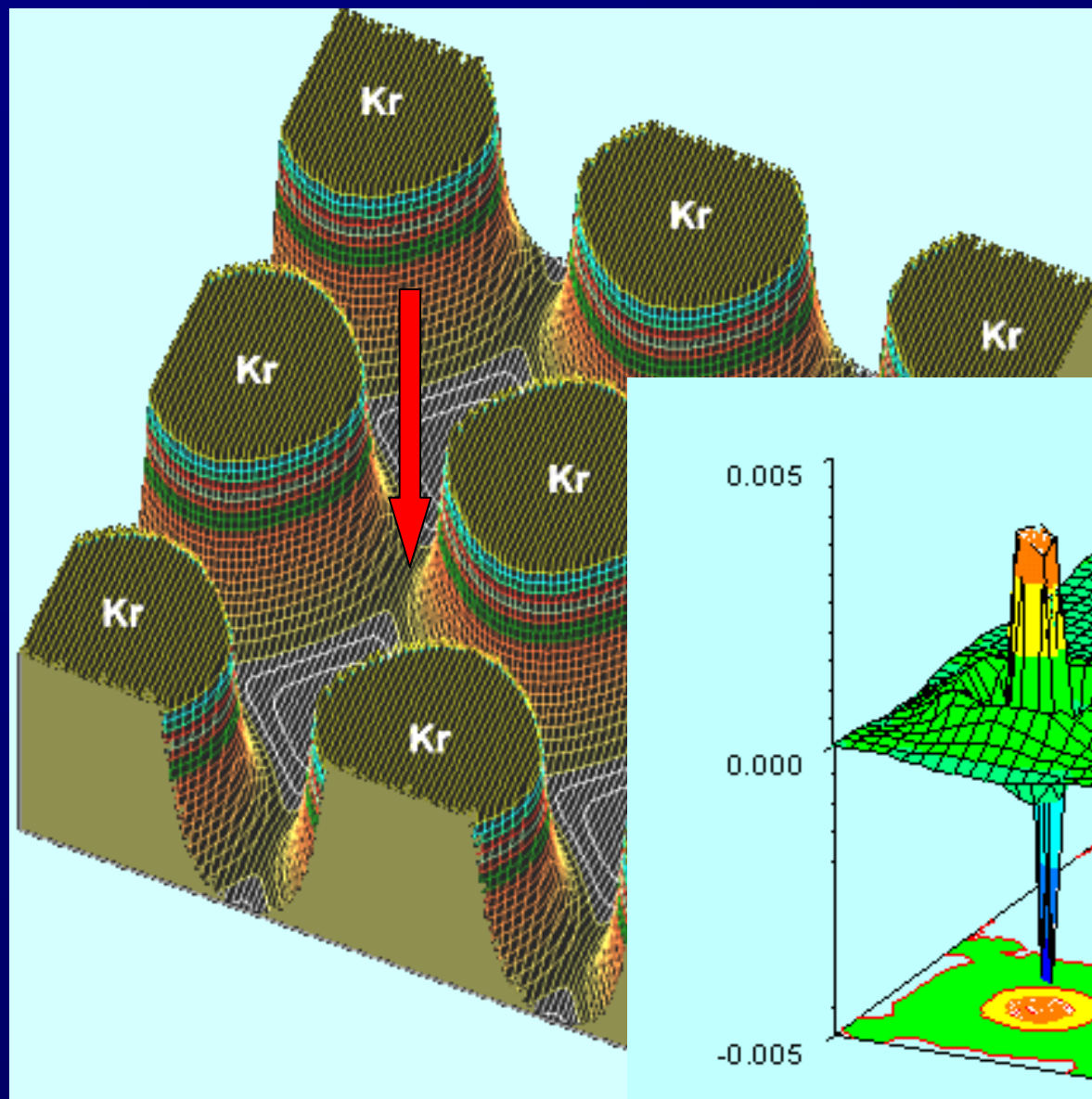
В то же время, возрастает роль ЭП, связанной с π -, δ - и т. д. орбиталями, которые создают стабилизирующее электрическое поле на ядрах. Из-за этого ковалентная связь с участием атомов C, N, O, F более прочна, чем с участием атомов Si, P, S, Cl.

Ethyl 4,6-dimethyl-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate : $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$

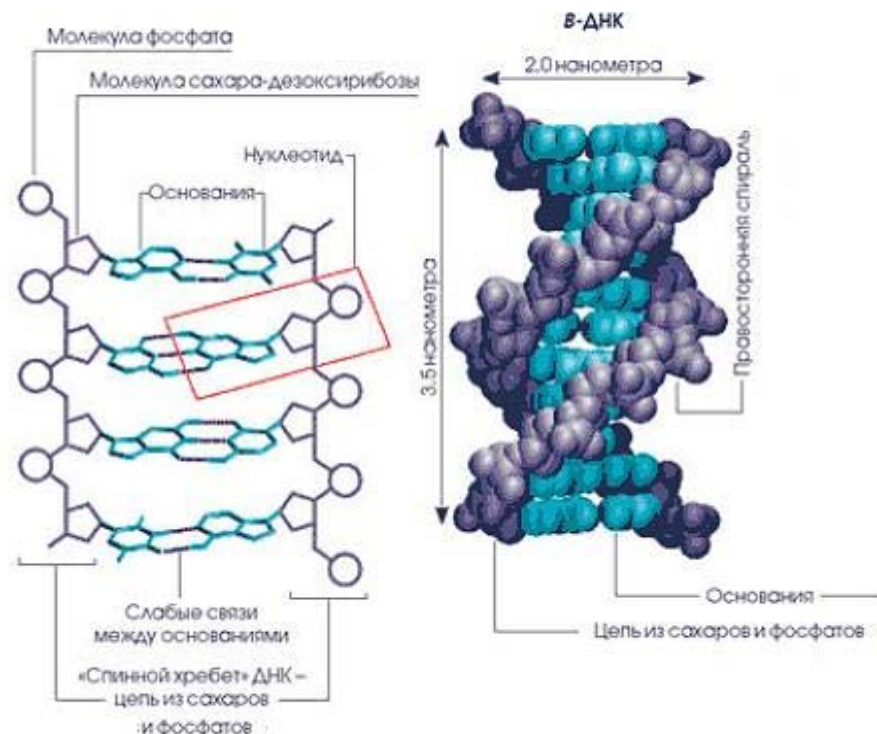
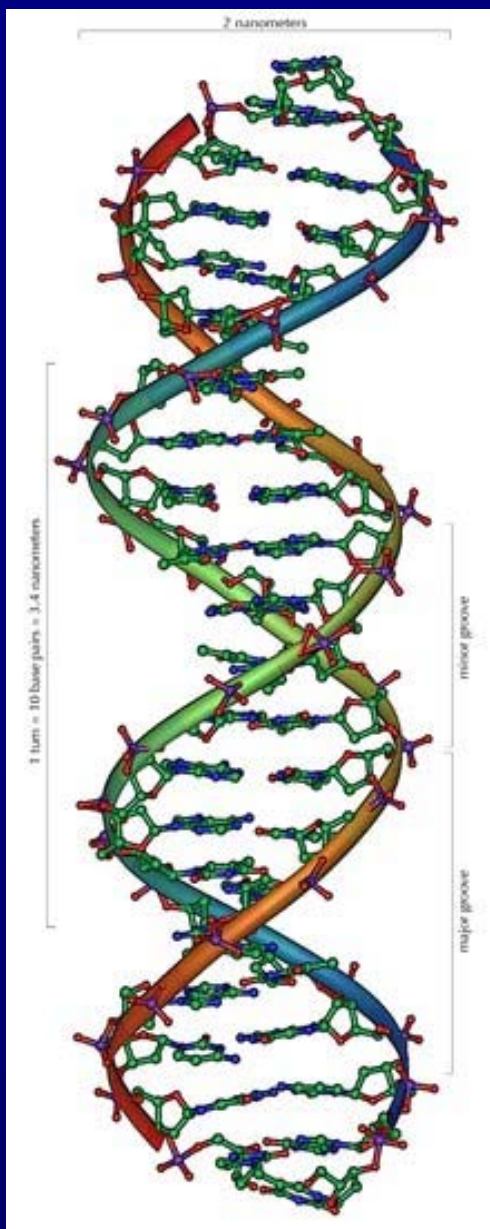


V.G. Tsirelson, A.I. Stash, V.A. Potemkin, A.A. Rykounov, A.D. Shutalev, E.A. Zhurova, V.V. Zhurov, A. A. Pinkerton, G.V. Gurskaya, V.E. Zavodnik. *Acta Cryst.* **B62** (2006) 676–688

Кристаллический криптон: перераспределение электронной плотности в результате действия ван-дер-ваальсовых сил

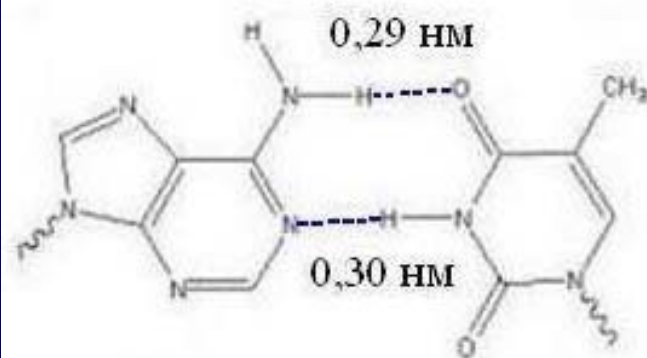


α -спираль



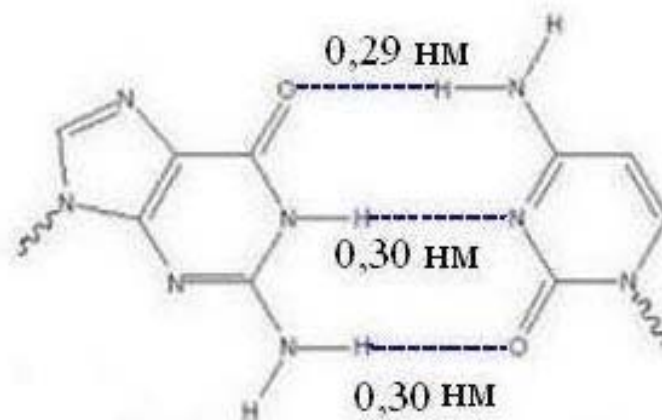
Молекулярная структура двойной спирали дезоксирибонуклеиновой кислоты (а), схема внутримолекулярных взаимодействия пар оснований (б) и водородные связи, которые реализуют эти взаимодействия (в). Водородные связи показаны штриховыми линиями.

Н-связи в парах А-Т и Г-Ц



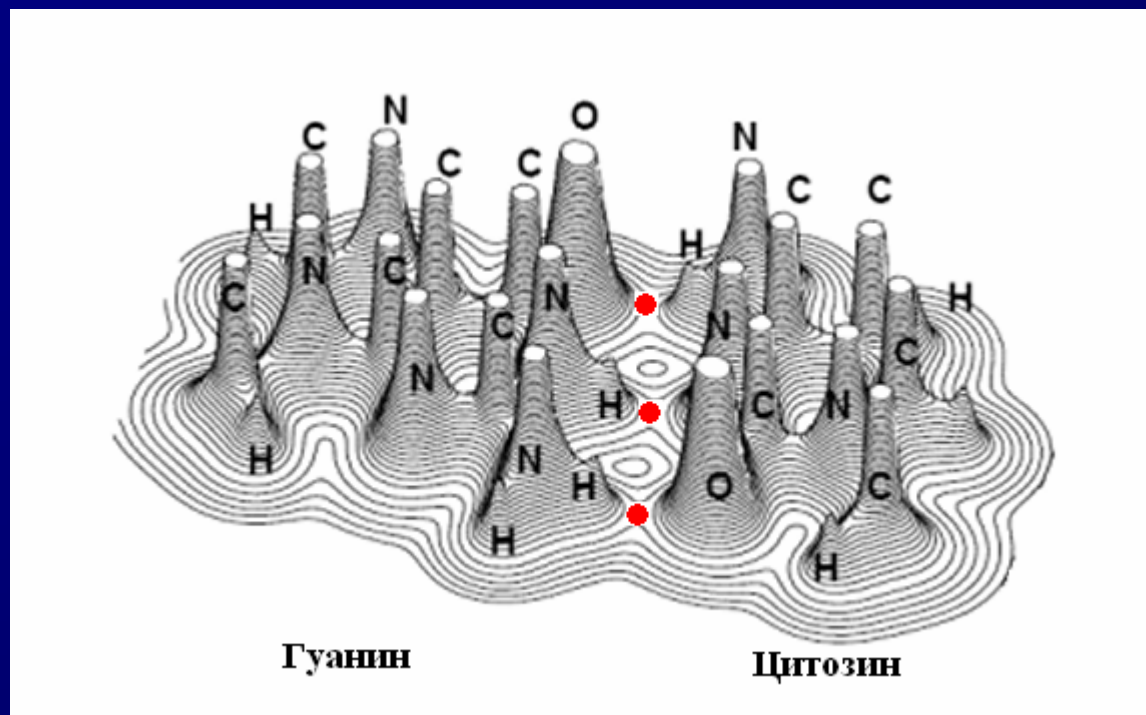
аденин

ТИМИН



гуанин

ЦИТОЗИН



3D ЭП: Молекулярный комплекс гуанин-цитозин (атом водорода, в позиции, где основания присоединены к цепям из сахаров и фосфатов, заменен метильной группой, чтобы смоделировать влияние цепей):

Разностная функция $\Delta\rho$ = $\rho_{\text{комплекс}} - \rho_{\text{гуанин+цитозин}}$, характеризующая перераспределение электронов при образовании комплекса гуанин-цитозин из отдельных молекул (BP86/TZ2P).

Распределение электростатического потенциала в комплексе гуанин-цитозин. Молекулы несколько удалены друг от друга вдоль водородных связей, чтобы показать, что ковалентных связи N–H создают локальные области положительного ЭСП возле атомов водорода (желтый цвет), тогда как у атомов O и N имеются отрицательные области ЭСП, направленные атомам H соседней молекулы.

