



Chemical Materials Department

# МЕТОДИ УРАХУВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ КОРЕЛЯЦІЇ В МОЛЕКУЛАХ

Іванов В. В.

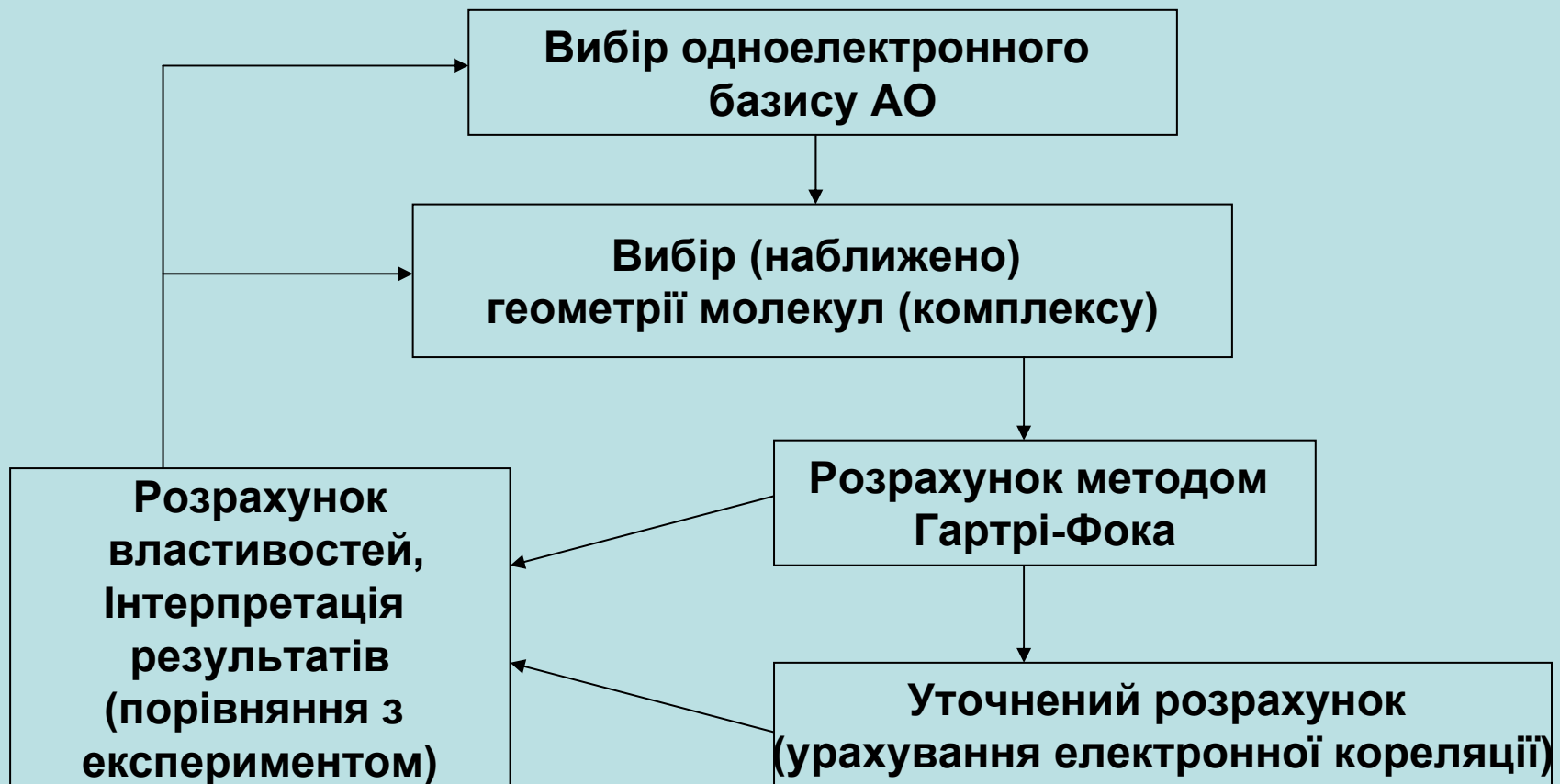
Materials Chemistry Department  
V. N. Karazin National University,  
61077, Kharkiv, Ukraine

E-mail: *vivanov@univer.kharkov.ua*

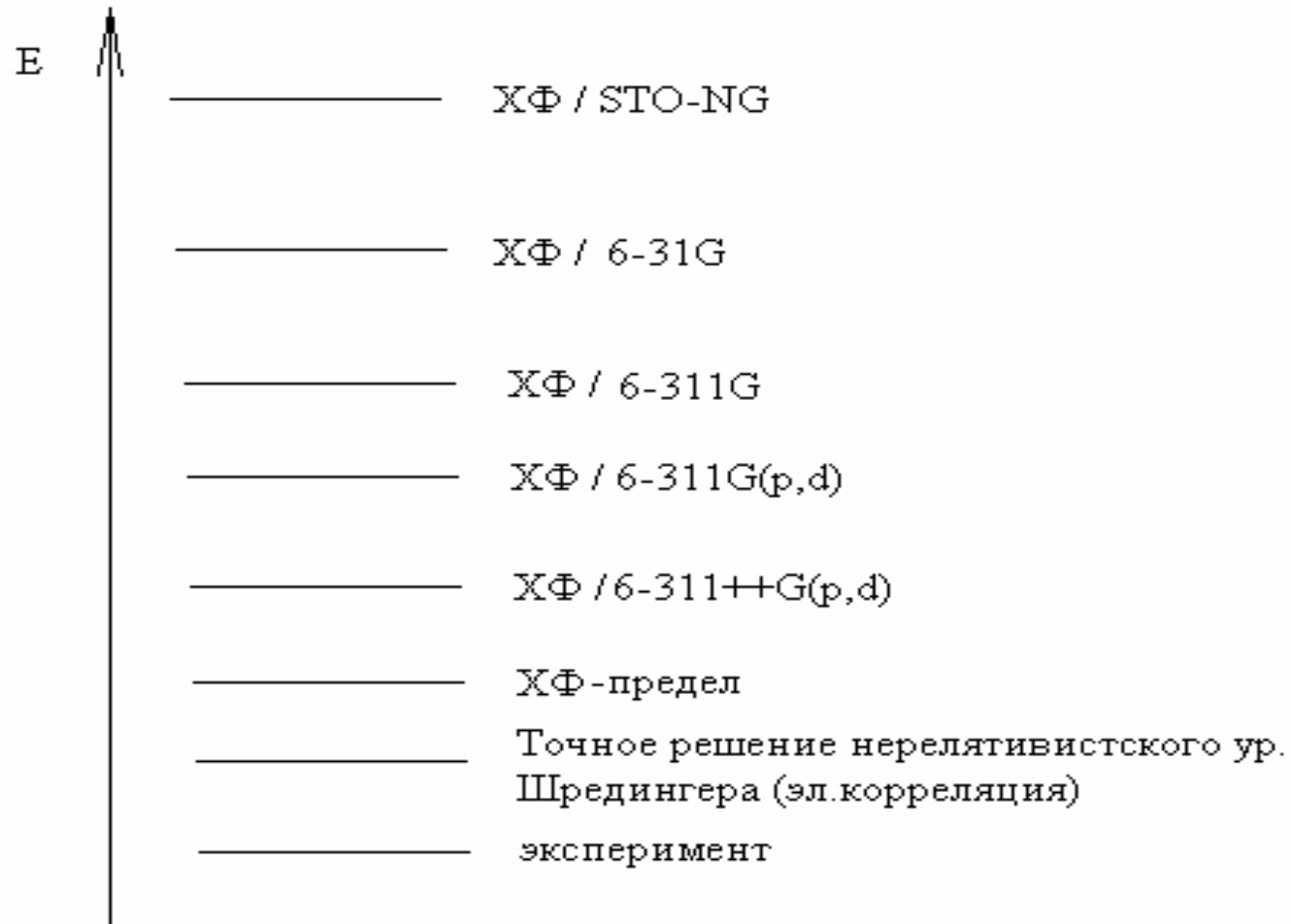
**Gaussian, GAMESS, DALTON,  
COLUMBUS, SAPT**

<http://10.2.22.211/study>

# Типова схема квантовохімічного (*ab initio*) розрахунку



## Гартрі-Фоківська межа






## Молекула води в різних базисах (метод Гартрі-Фока)

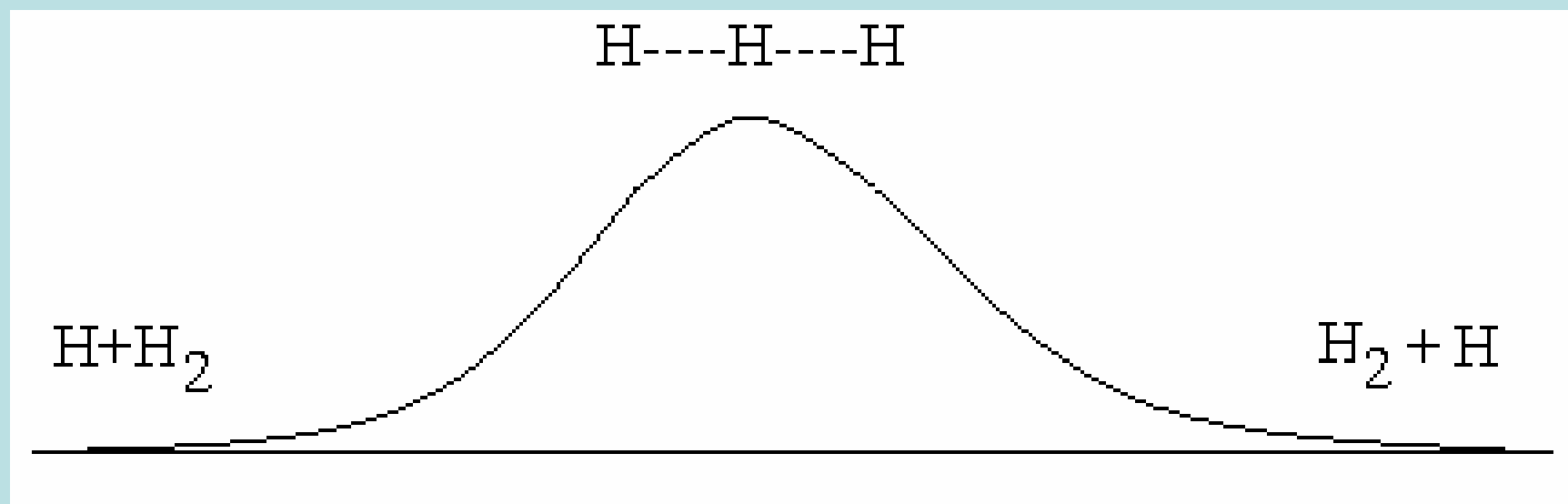
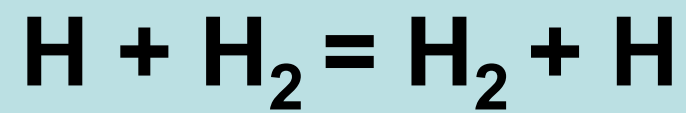
Базис	$\angle \text{HOH}$	$R_{\text{OH}}$	$\mu(\text{D})$	$E(\text{a.e.})$
STO-6G	100.00	0.986	1.754	-75.681200
6-31G	111.54	0.950	2.501	-75.985359
6-31++G(p,d)	107.09	0.943	2.227	-76.031309
6-311G	111.88	0.945	2.488	-76.010955
6-311G(p,d)	105.45	0.941	2.139	-76.047092
6-31G++(p,d)	106.20	0.941	2.196	-76.053446
6-311G++(3p,3d,f)	106.34	0.940	1.968	-76.059488
Експеримент	104.52	0.957	1.833	<b>ХФ предел</b> <b>-76.067</b> <b>Експеримент</b> <b>-76.431</b>

## Дипольний момент CO

STO-1G	6-31G	6-311G	6-311(3d)	6-311G(3d,1f)	<b>C-O<sup>+</sup></b>
+0.730	-0.573	-0.477	-0.080	-0.147	+0.112

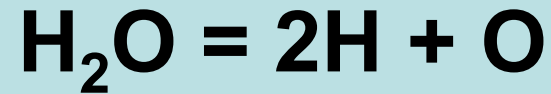
## Гармонічні частоти (см<sup>-1</sup>). Вода

базис			
<b>STO-6G</b>	4351.43	4101.54	2161.46
<b>6-31G</b>	4145.43	3988.45	1736.92
<b>6-311G</b>	4172.06	4016.60	1737.0
<b>6-311G**</b>	4225.06 (469)	4153.91 (497)	1782.36 (188)
<b>Експ.</b>	3755.8	3656.7	1594



Система	Властивість	Гартри-Фок	Точная величина
$H + H_2 = H_2 + H$	Барьер (ккал/мол)	24.5	Расчет 9.65
HF	Енергия Диссоц. (ккал/мол)	102.4	Експерим. 141.2
N <sub>2</sub>	Енергия Диссоц. (ккал/мол)	121.7	Експерим. 228.4
Атом кисню	Потенциал ионизации (эВ)	10.07	Експерим. 13.62
Атом кисню	Спорідненість до електрону (эВ)	-0.54	Експерим. +1.46

## Енергія атомізації молекули води



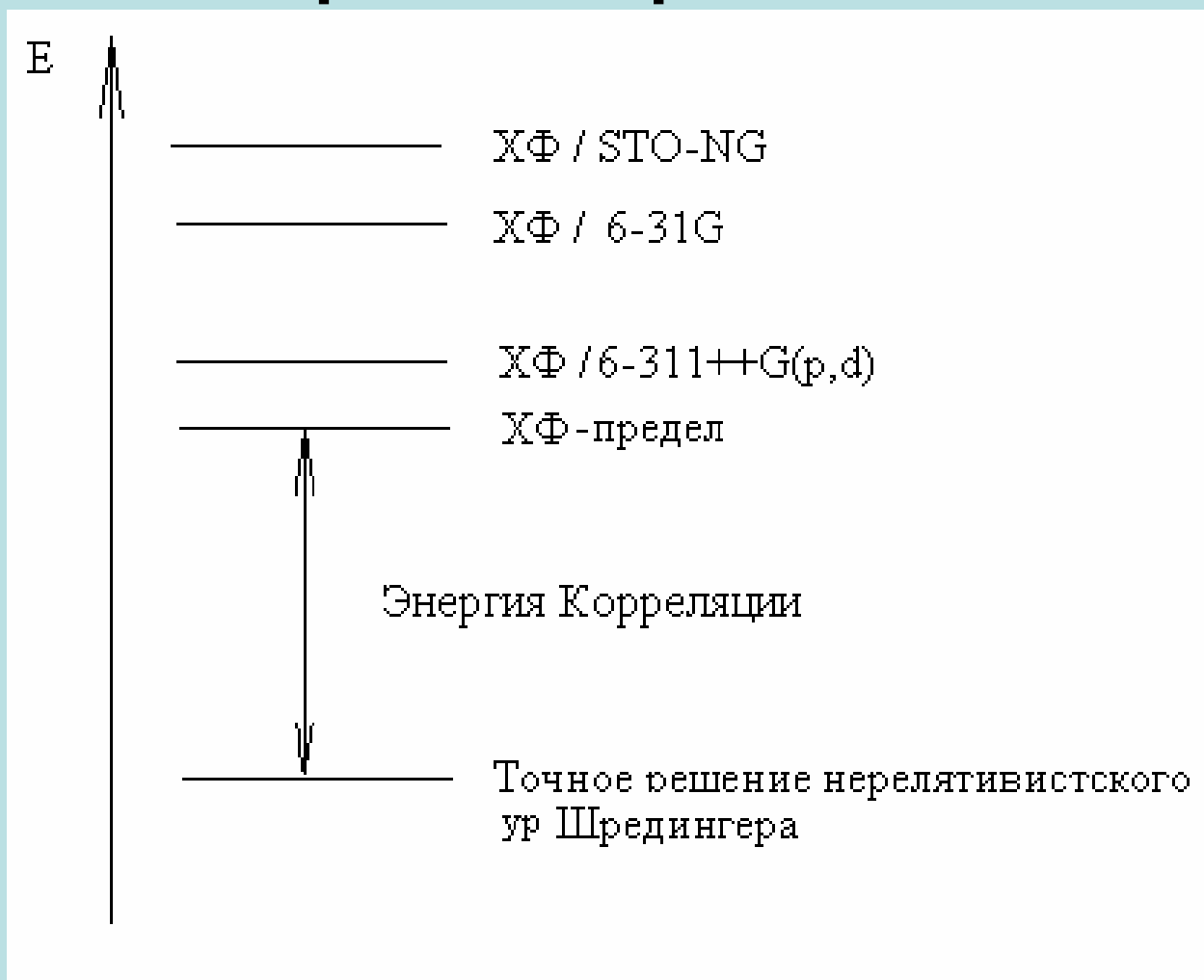
Енергія (а.у)	$\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}+\text{O}$	$E_{\text{атомізації}}$
$E_{\text{HF}}$	-76.057770	-75.811376	0.2464
$E_{\text{ТОЧН.}}$	-76.337522	-75.981555	0.3560

$$E_{\text{атомізації}} = E_{\text{H}_2\text{O}} - (2E_{\text{H}} + E_{\text{O}})$$

Ошибка:  $\frac{0.3560 - 0.2464}{0.3560} \cdot 100\% \approx 31\%$

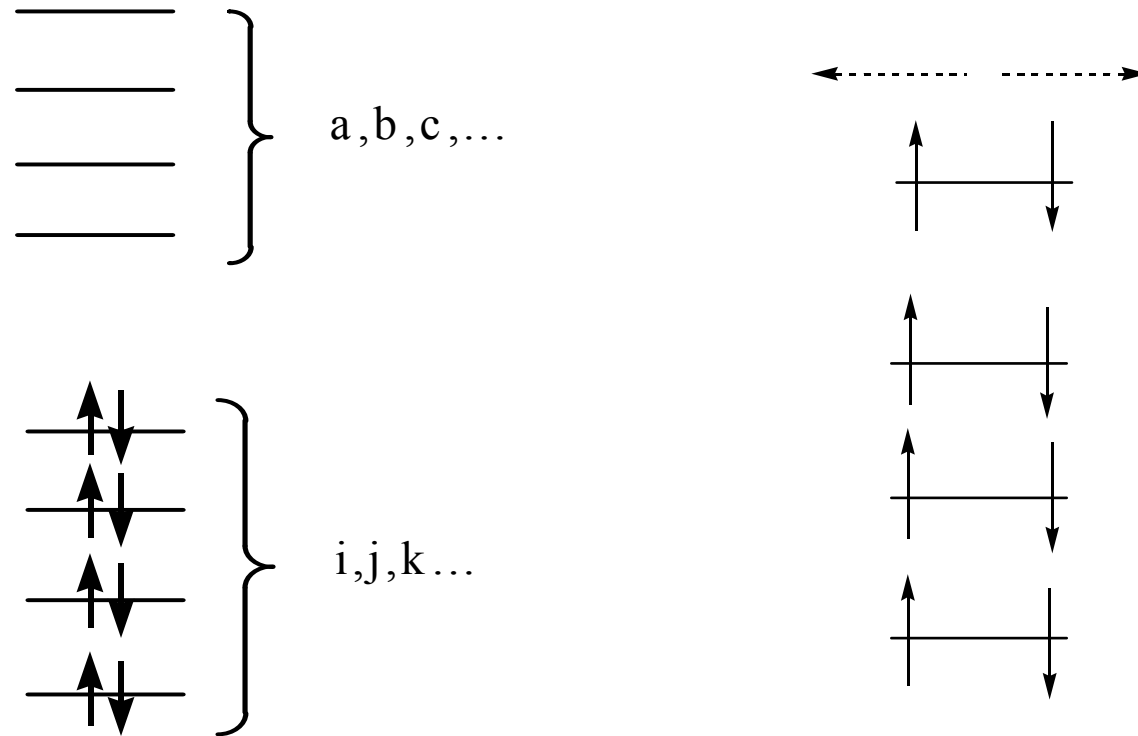


# Енергія кореляції

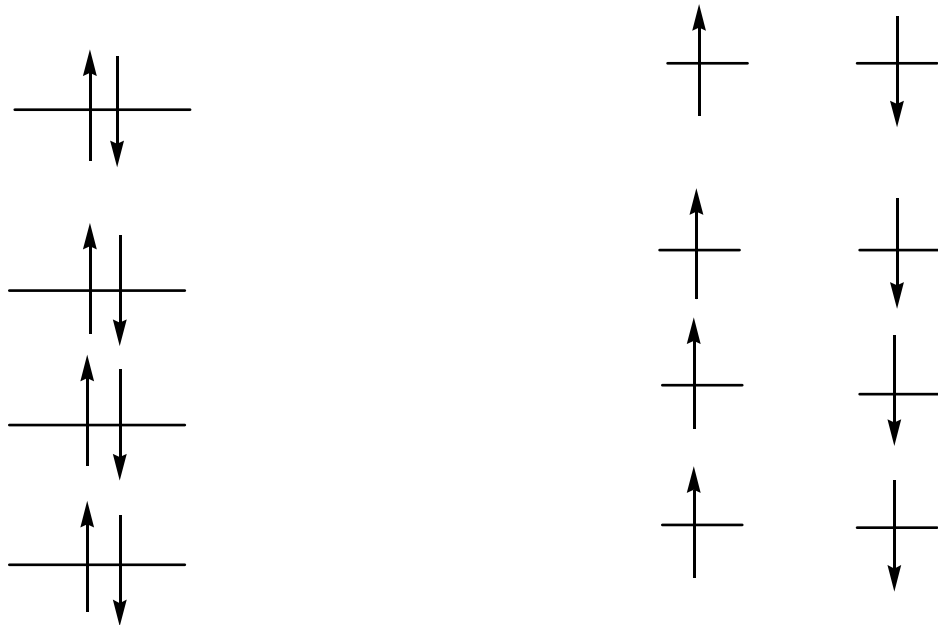


$$E_{\text{corr.}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{Hartree-Fock}}$$

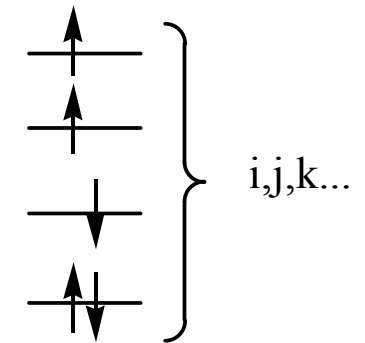
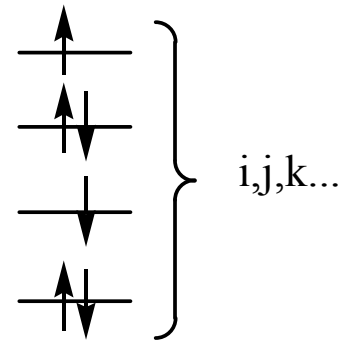
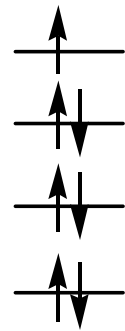
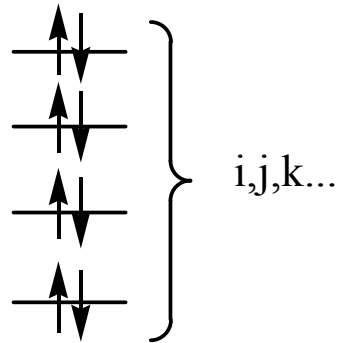
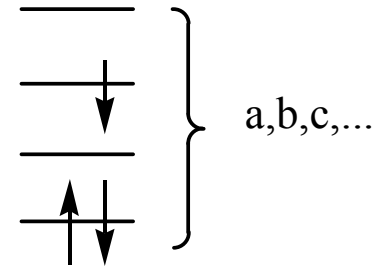
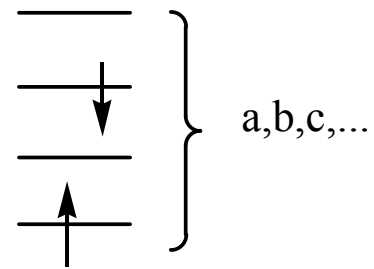
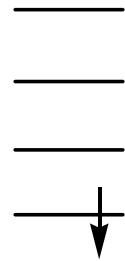
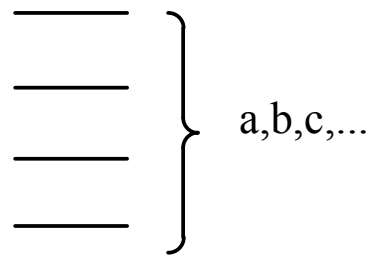
# електронна кореляція ?



# 1. Різні орбіталі для різних спинів



# 2



$$|0\rangle$$

$$|a\rangle$$

$$|i\rangle$$

$$|ab\rangle$$

$$|ij\rangle$$

$$|abc\rangle$$

$$|ijk\rangle$$

Точна хвильова функція  
(метод повної конфігураційної взаємодії,  
**Full Configuration Interaction, FCI**)

$$|\Psi_{\text{exact}}\rangle = |0\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |i^a\rangle + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} C_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i>j>k \\ a>b>c}} C_{ijk}^{abc} |ijk^{abc}\rangle + \dots$$

$$E_{\text{exact}} = E_{\text{exact}} \left( C_i^a, C_{ij}^{ab}, C_{ijk}^{abc}, C_{ijkl}^{abcd}, \dots \right)$$

# Скільки конфігурацій ?

$\nu$  – **Число Вейля** – кількість конфігурацій (станів) для системи  $N$  електронів,  $M$  базисних АО, з спином  $s$

$$\nu(M, N, s) = \frac{2s + 1}{N/2 + s + 1} \binom{M + 1}{N/2 - s} \binom{M}{N/2 + s}$$

## $H_2O$ в різних базисах

базис	$M$	$\nu(M, 10, 0)$
STO-6G	7	196
6-31G	13	428 429
6-311G	19	730 046 52
6-311++G(3p,3d,1f)	71	30 361 438 274 192

# Метод обмеженої конфігураційної взаємодії (configuration interaction, CI)

$$|\Psi_{\text{CISD}}\rangle = |0\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |i^a\rangle + \sum_{\substack{i>j, \\ a>b}} C_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle$$

- Методи більш високого порядку CISDT, CISDTQ, и.т.ін.

Реалізовано в Gaussian, GAMESS

# Метод обмеженої конфігураційної взаємодії (configuration interaction, CI)

$$|\Psi_{\text{CISD}}\rangle = |0\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |i^a\rangle + \sum_{\substack{i>j, \\ a>b}} C_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle$$

$$|\Psi_{\text{CISDT}}\rangle = |0\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |i^a\rangle + \sum_{\substack{i>j, \\ a>b}} C_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i>j>k, \\ a>b>c}} C_{ijk}^{abc} |ijk^{abc}\rangle$$

$$|\Psi_{\text{CISDTQ}}\rangle = |0\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |i^a\rangle + \sum_{\substack{i>j, \\ a>b}} C_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i>j>k, \\ a>b>c}} C_{ijk}^{abc} |ijk^{abc}\rangle + \sum_{\substack{i>j>k>l, \\ a>b>c>d}} C_{ijkl}^{abcd} |ijkl^{abcd}\rangle$$

$$E_{\text{HF}} > E_{\text{CISD}} > E_{\text{CISDT}} > E_{\text{CISDTD}} > \dots > E_{\text{CISDTQ}\dots} \equiv E_{\text{FCI}}$$



# Багаточастинкова теорія збурень (1932 рік)

- Теорія Меллера-Плессета  
(Møller-Plesset)

- Теорія описує ефекти електронної кореляції як мале збурення Гартрі-Фоківського стану

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + E^{(4)} \dots$$

$$\Psi_{\text{exact}} = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \dots$$

# MBPT, Möller-Plesset, MP, 1932 г.)

$$H = H_0 + V$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + E^{(4)} \dots \quad E_{\text{X}\Phi} = E^{(0)} + E^{(1)}$$

$$\Psi_{\text{exact}} = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \dots$$

$$|\Psi^{(0)}\rangle = |0\rangle \quad |\Psi^{(1)}\rangle = \sum C_{ij}^{ab} |i j\rangle^{ab}$$

MP2 (50% corr.):

$$E^{(2)} = \sum \frac{[ai | bj]([ai | bj] - [aj | bi])}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

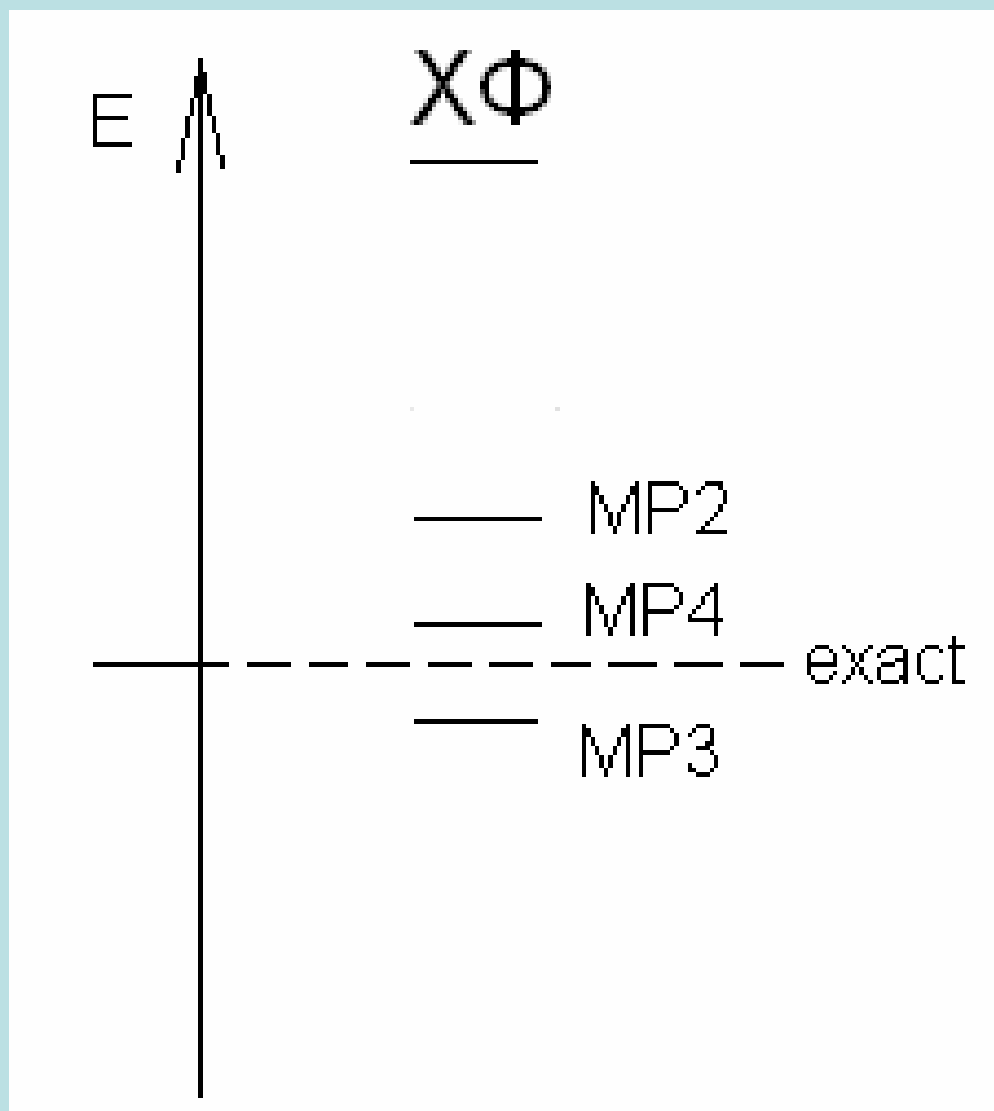
**Gaussian: MP2, MP3, MP4(SDQ), MP4**

**GAMESS: MP2**

$$E^{(4)} = E^{(4)}(S) + E^{(4)}(D) + E^{(4)}(T) + E^{(4)}(Q)$$

$$E^{(n)} \sim \sum \frac{\langle 0 | V | \psi_B \rangle \langle \psi_B | V | \psi_D \rangle \dots \langle \psi_C | V | 0 \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b + \dots + \epsilon_c - \epsilon_i - \epsilon_j - \dots - \epsilon_k}$$

# Енергії в методі MP



## Теорія зв'язаних кластерів (Coupled Cluster, CC)

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\mathbf{T}}|0\rangle = \left(1 + \mathbf{T} + \frac{1}{2!}\mathbf{T}^2 + \frac{1}{3!}\mathbf{T}^3 + \dots\right)|0\rangle$$

**Чижек, Палдус,  
Бартлетт**

$$\mathbf{T} \approx \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$$

$$\mathbf{T}_1|0\rangle = \sum t_i^a |i^a\rangle \quad \mathbf{T}_2|0\rangle = \sum t_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle$$

$$|\Psi_{\text{CCSD}}\rangle = e^{\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2}|0\rangle = \left(1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_1^2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \frac{1}{3!}\mathbf{T}_1^3 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_2^2 + \dots\right)|0\rangle$$

$$\mathbf{T}_2^2|0\rangle = \mathbf{T}_2\mathbf{T}_2|0\rangle = \sum t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} |ijkl\rangle$$

$$E_{\text{CCSD}} = E_{\text{CCSD}}(t_i^a, t_{ij}^{ab})$$

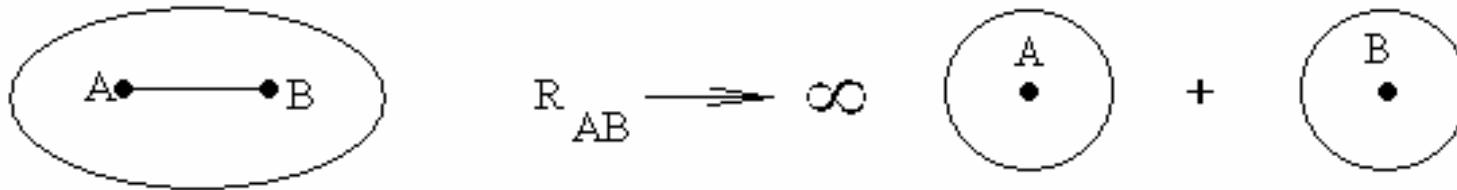
**Число** незалежних змінних таке же як в **CISD**,  
**Точність** методу така же як в **CISDTQ**

**«Золотий стандарт квантової хімії»**

$$E_{\text{CCSD(T)}} = E_{\text{CCSD(T)}}(t_i^a [t_{ijk}^{abc}], t_{ij}^{ab} [t_{ijk}^{abc}])$$

**Gaussian, GAMESS: CCSD, CCSD(T)**

# Проблема розмірної екстенсивності (размерная узгодженість)

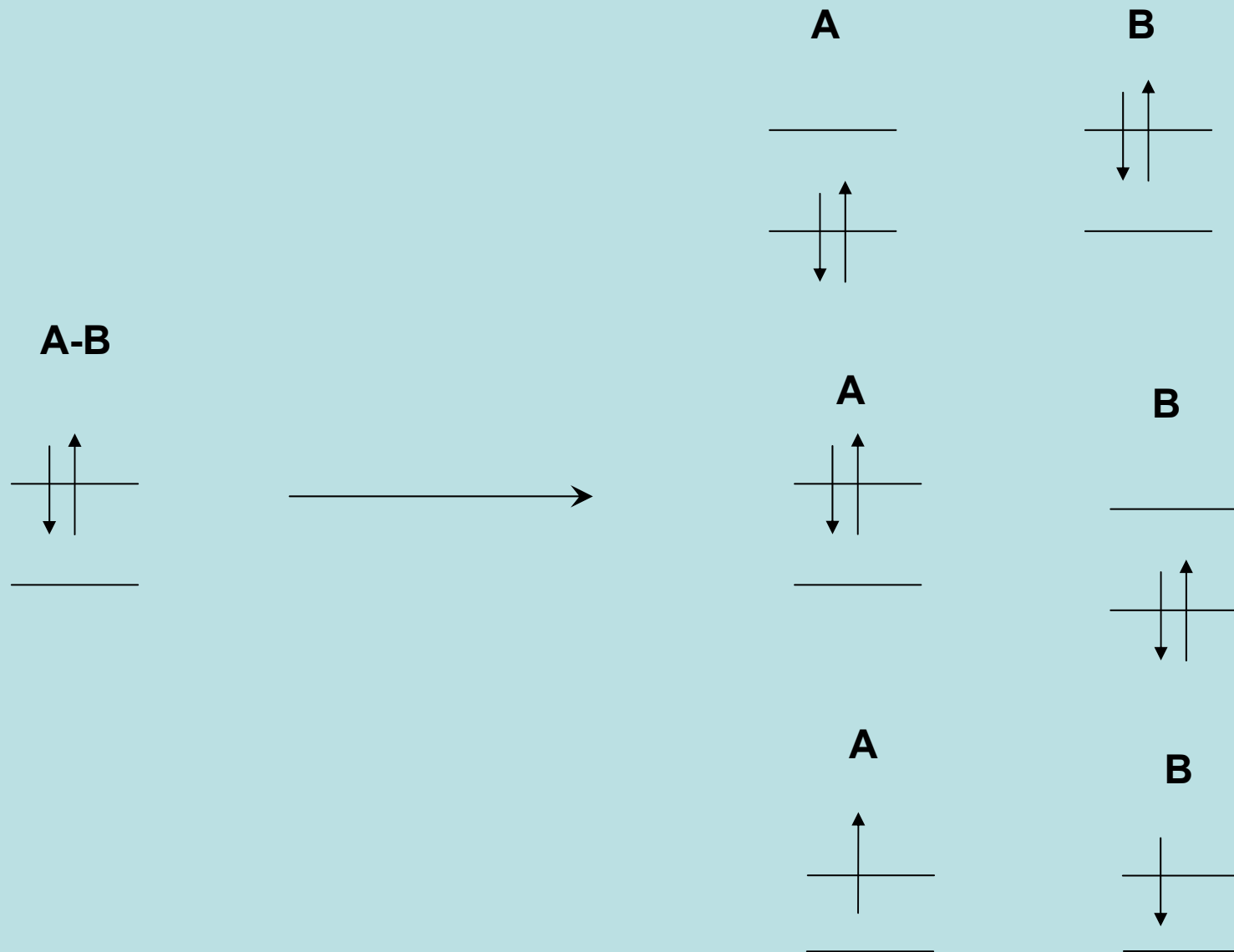


$$E_{AB} = E_A + E_B$$

**Розмірно-екстенсивні методи: ХФ, МРn, СС**

**Не мають точної розмірної екстенсивності: CI, МР4(SDQ)**

# Дисоціація молекули в методі CISD





# Порівняння методів урахування електронної кореляції

Метод	$E_{\text{FCI}} - E_{\text{метод}} \text{ (h } 10^{-3}\text{)}$
<b>CID</b>	<b>29.5</b>
CISD	22.0
CISDT	16.7
MP2	27.8
MP3	22.9
MP4(SDQ)	11.13
MP4	5.89
CCD	12.8
CCSD	7.06
<b>CCSD(T)</b>	<b>1.15</b>

\* 1 милліхартри = 0.6275 ккал/моль

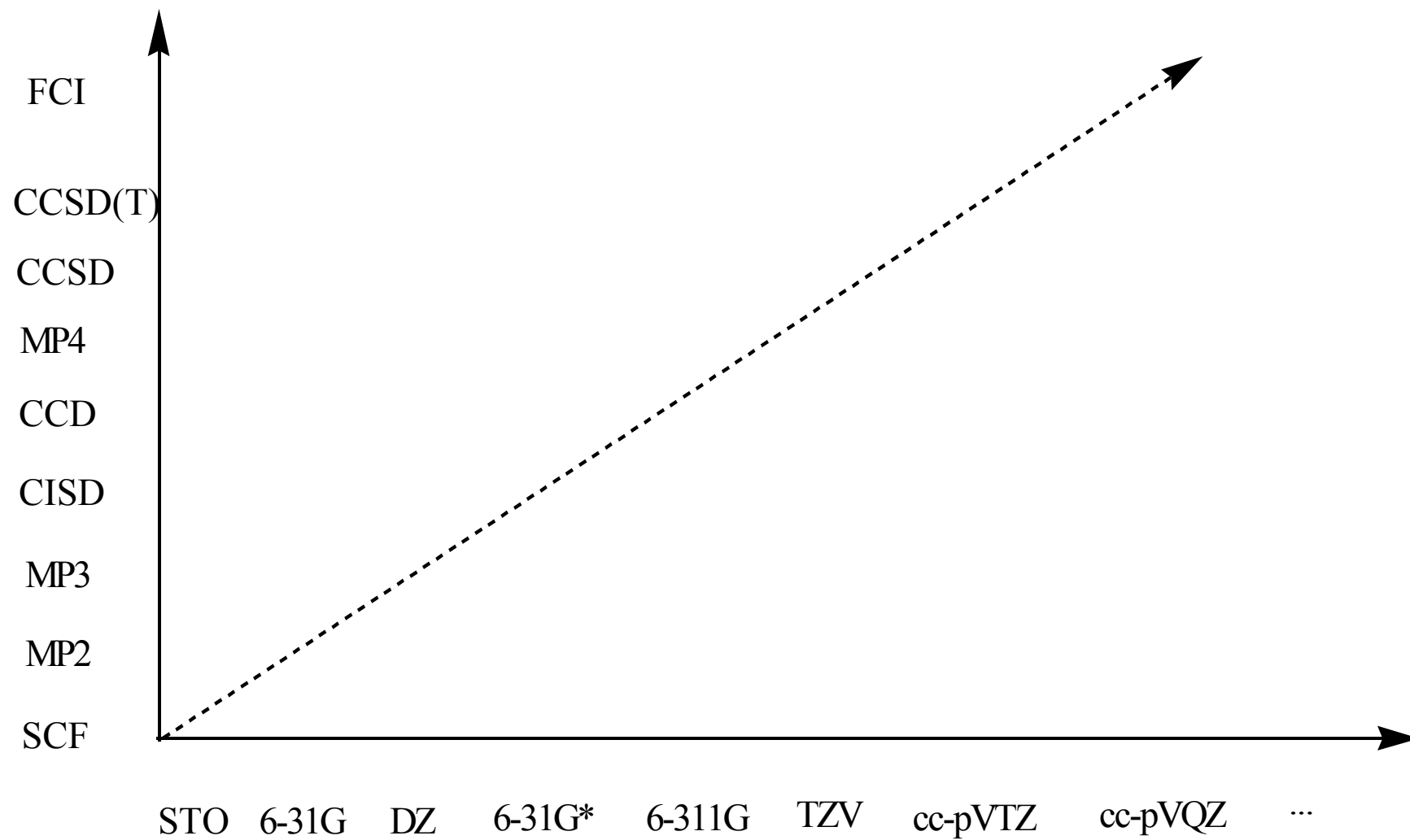
# Геометрія Н<sub>2</sub>О

Метод		R <sub>e</sub>	θ
<b>ХФ</b>	DZP	0.944	106.6
	TZ2P	<b>0.941</b>	<b>106.3</b>
MP2	DZP	0.963	104.4
	TZ2P	0.958	104.2
CCSD	DZP	0.961	103.7
	TZ2P	0.956	104.5
CCSD(T)	DZP	0.962	103.6
	TZ2P	<b>0.959</b>	<b>104.2</b>
<b>Эксп.</b>		<b>0.957</b>	<b>104.5</b>

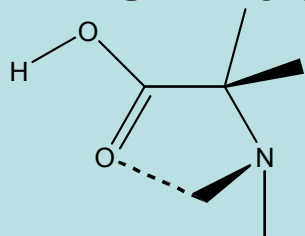
Похибки в розрахунках гармонічних частот. H<sub>2</sub>O, DZP (см<sup>-1</sup>)

	ХФ	CISD	MP2	CCSD	MP4	CCSD(T)
$\omega_1$	344	147	112	98	92	83
$\omega_2$	332	135	77	80	73	64
$\omega_3$	102	44	15	34	26	28

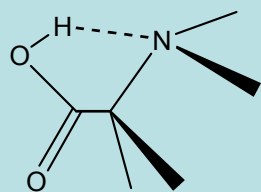
# Эффективность *ab-initio* моделей



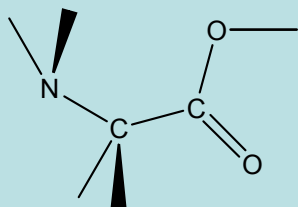
# Относительные энергии конформеров глицина



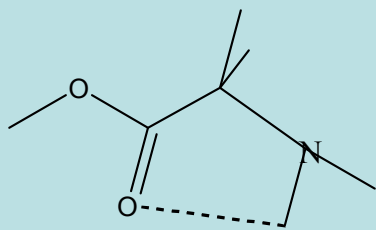
I



II



III



IV

метод	I	II	III	IV
[6s5p3d2f/ 4s2p1d] ХФ	0.0	3.26	2.15	1.59
6-311++G** MP4	0.0	0.64	1.37	1.31
6-311++G** CCSD	0.0	1.24	1.55	1.33
6-311++G** CCSD(T)	0.0	0.79	1.46	1.30
<b>Эксперим.</b>	0.0	1.3-1.6; ~2.0; ~1.4	0.9-1.5; 1.7	-

To be continued

«DFT»