



Chemical Materials Department

МЕТОДЫ УЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ В МОЛЕКУЛАХ

Иванов В. В.

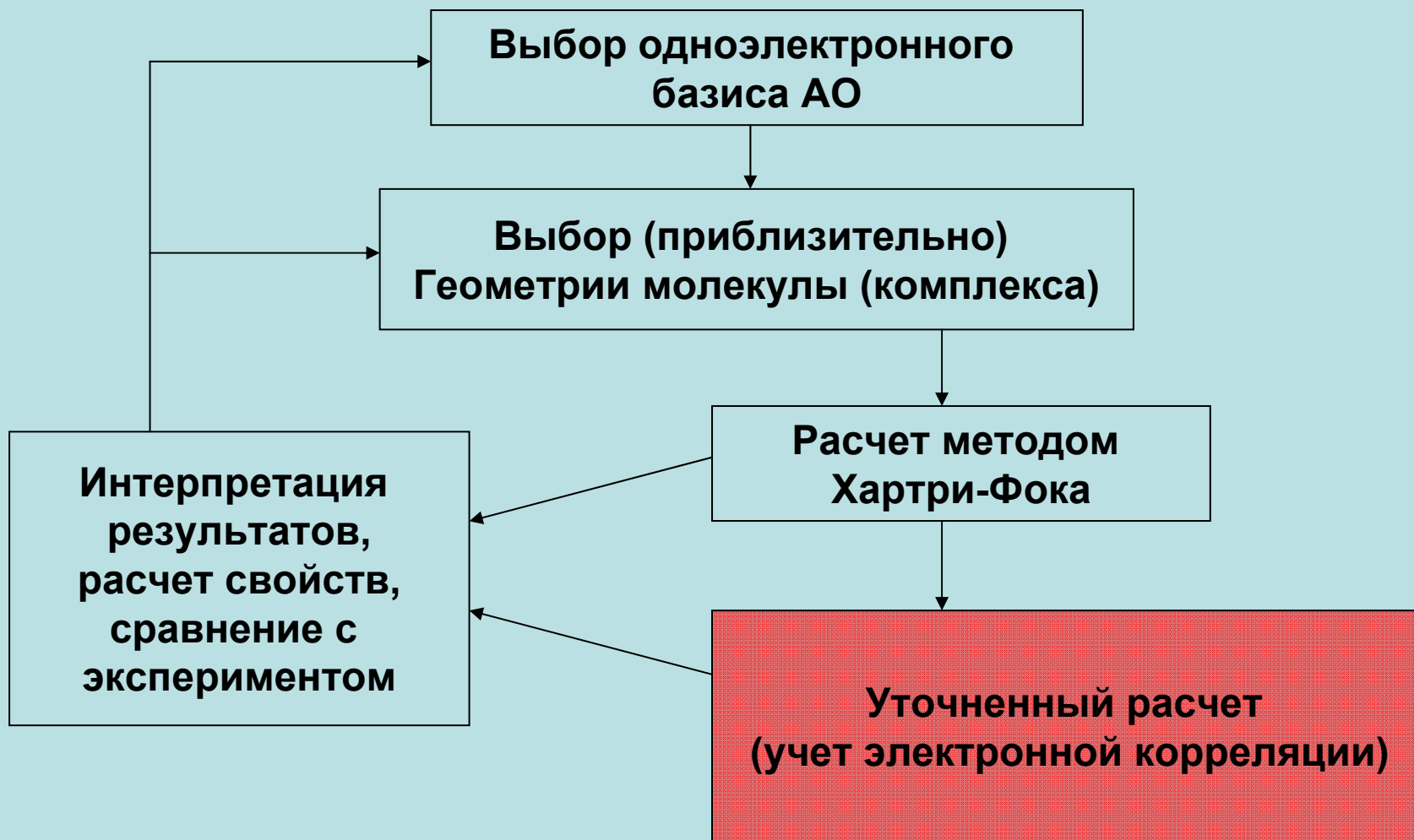
Materials Chemistry Department
V. N. Karazin National University,
61077, Kharkiv, Ukraine

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

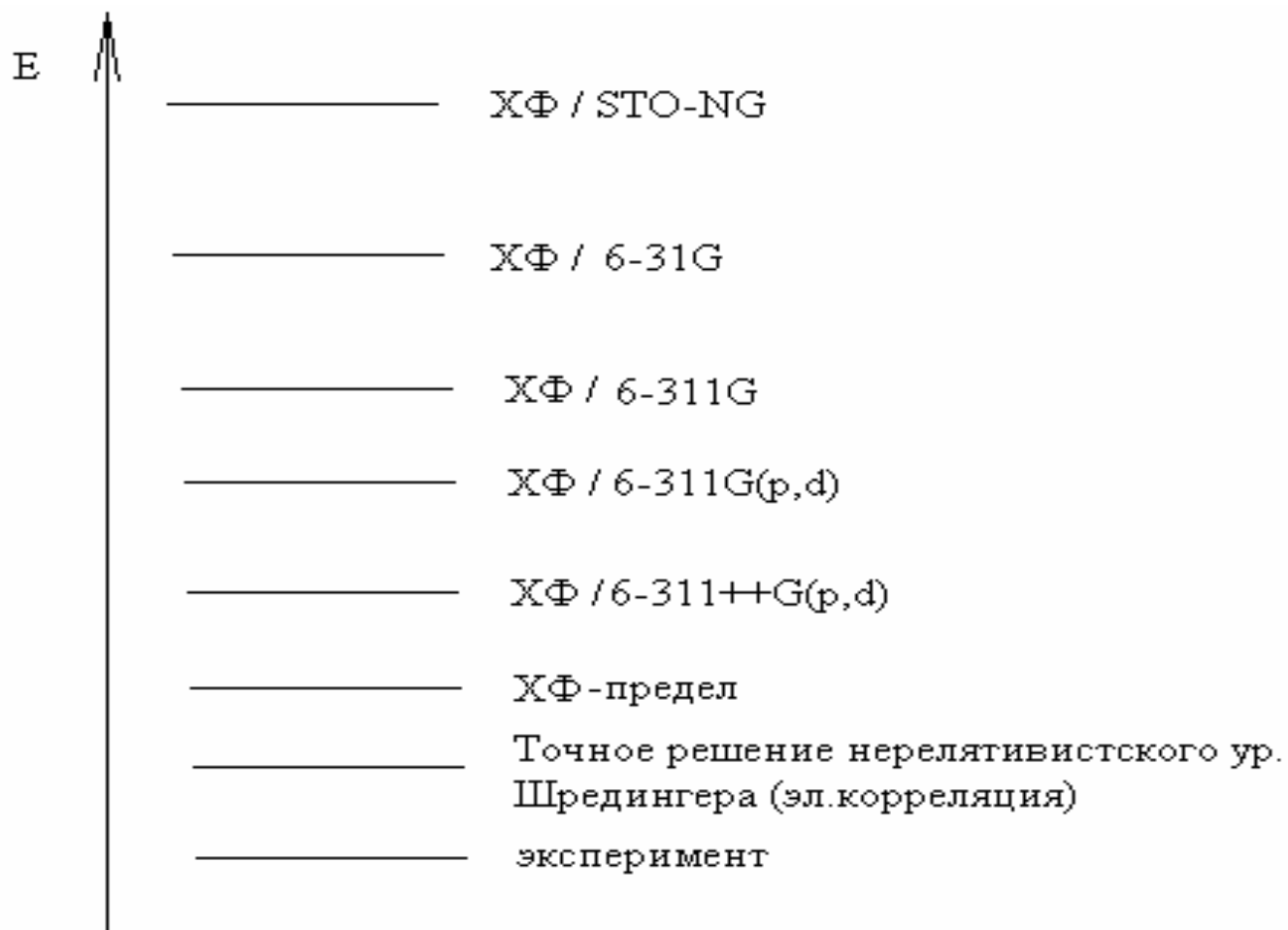
**Gaussian, GAMESS, DALTON,
COLUMBUS, SAPT**

<http://10.2.22.211/study>

Типичная схема квантовохимического (*ab initio*) расчета



Хартри-Фоковский предел.



Условное расположение уровней энергии, полученных в различных подходах квантовой химии




Молекула воды в различных базисах (метод Хартри-Фока)

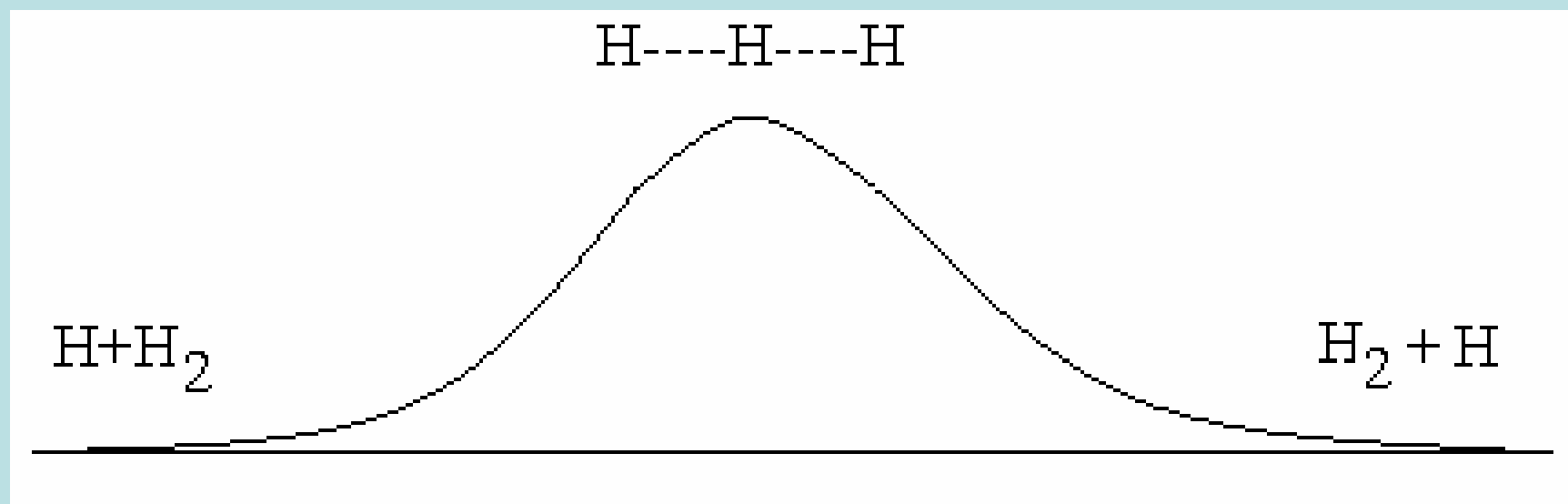
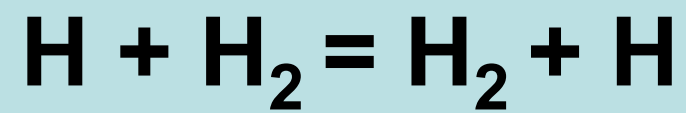
Базис	$\angle \text{HOH}$	R_{OH}	$\mu(\text{D})$	$E(\text{a.e.})$
STO-6G	100.00	0.986	1.754	-75.681200
6-31G	111.54	0.950	2.501	-75.985359
6-31++G(p,d)	107.09	0.943	2.227	-76.031309
6-311G	111.88	0.945	2.488	-76.010955
6-311G(p,d)	105.45	0.941	2.139	-76.047092
6-31G++(p,d)	106.20	0.941	2.196	-76.053446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

Дипольный момент CO

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

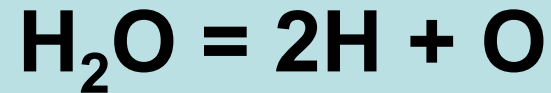
Гармонические частоты (см⁻¹). Вода

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



Система	Свойство	Хартри-Фок	Точная величина
$\text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}$	Барьер (ккал/мол)	24.5	Расчет 9.65
HF	Энергия Диссоц. (ккал/мол)	102.4	Эксперим. 141.2
N_2	Энергия Диссоц. (ккал/мол)	121.7	Эксперим. 228.4
Атом кислорода	Потенциал ионизации (эВ)	10.07	Эксперим. 13.62
Атом кислорода	средство к электроу (эВ)	-0.54	Эксперим. +1.46

Энергия атомизации молекулы воды



Энергия (а.у)	H_2O	$2\text{H}+\text{O}$	$E_{\text{атомизации}}$
E_{HF}	-76.057770	-75.811376	0.2464
$E_{\text{Точн.}}$	-76.337522	-75.981555	0.3560

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

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

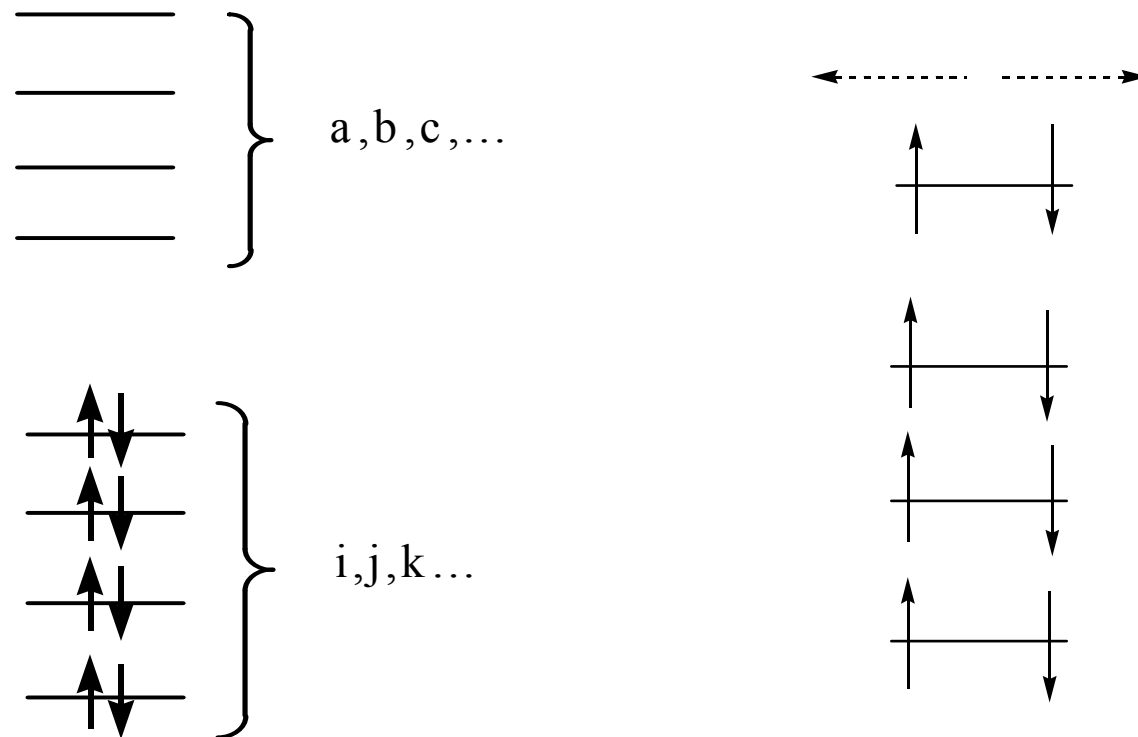
Энергия корреляции



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

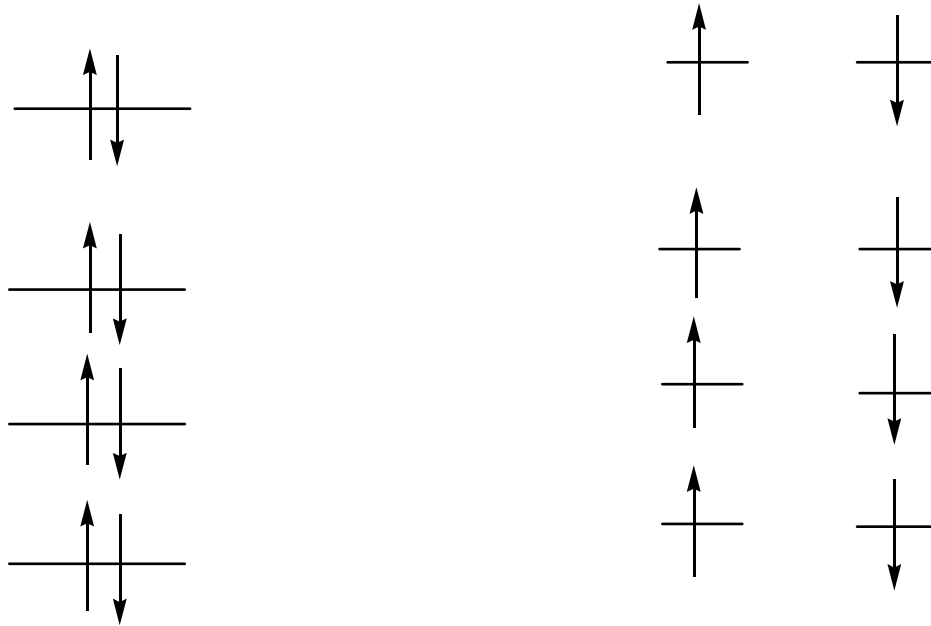
Энергия Корреляции –
разность между точной энергией
и энергией метода Хартри-Фока:

Что такое электронная корреляция ?

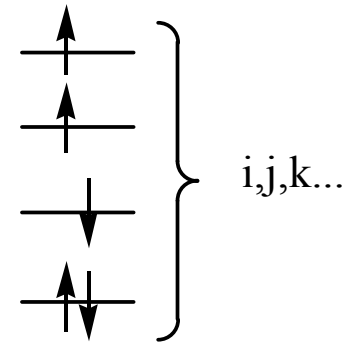
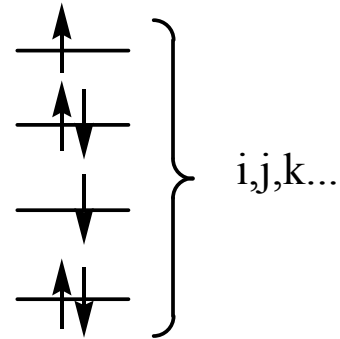
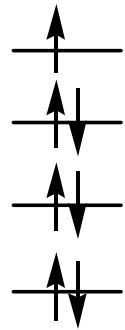
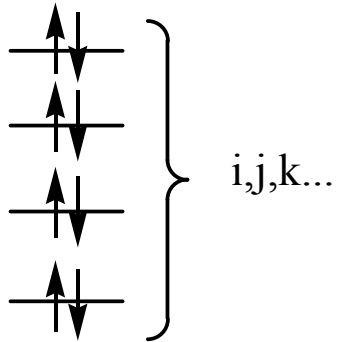
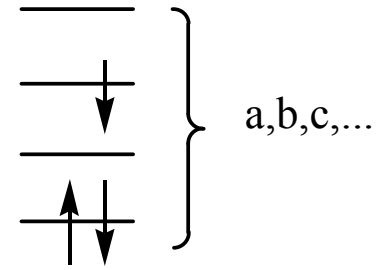
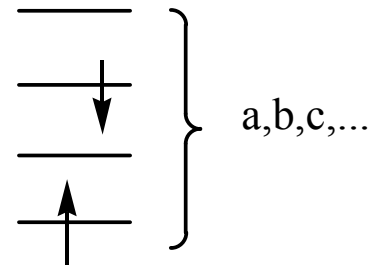
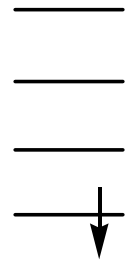
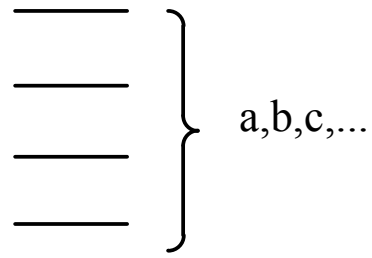


Что делать ?

1. Различные орбитали для различных спинов



2



$$|0\rangle$$

$$| \begin{matrix} a \\ i \end{matrix} \rangle$$

$$| \begin{matrix} a b \\ i j \end{matrix} \rangle$$

$$| \begin{matrix} a b c \\ i j k \end{matrix} \rangle$$

Точная волновая функция
(метод полного конфигурационного
взаимодействия,
Full Configuration Interaction, FCI)

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

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

Сколько конфигураций ?

ν – **Число Вейля** – кол-во конфигураций (состояний) для системы N электронов, M базисных АО, со 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 различных 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 ограниченного конфигурационного взаимодействия (configuration interaction, CI)

- **Однократное+двукратное (single+double). CISD** (расчеты ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ)

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

- Методы более высокого порядка CISDT, CISDTQ, и.т.д.

Метод ограниченного конфигурационного взаимодействия (configuration interaction, CI)

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

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

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

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

Многочастичная теория возмущений (1932 год)

- Иное название теория Меллера-Плессета (Møller-Plesset)
- Теория описывает эффекты электронной корреляции как малое возмущений Хартри-Фоковского состояния

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

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

Многочастичная теория возмущений (МВРТ, Möller-Plesset, MP, 1932 г.)

$$H = H_0 + V$$

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

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

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

MP2 (50% corr.):

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

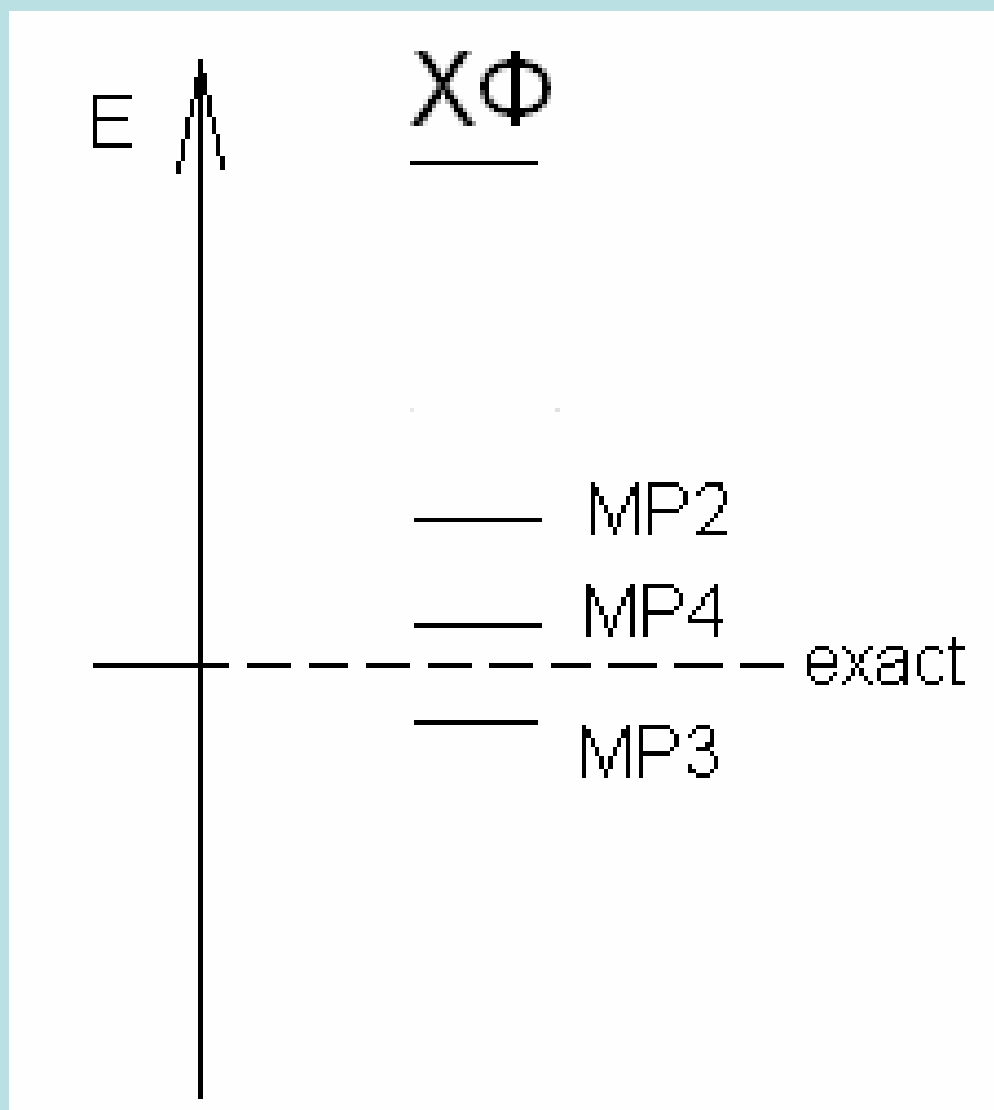
Gaussian: MP2, MP3, MP4(SDQ), MP4

GAMESS: MP2

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

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

Энергии в методе MP



Теория связанных кластеров (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 независимых переменных такое же как в **CISD**,
Точность метода такая же (примерно) как в **CISDTQ**

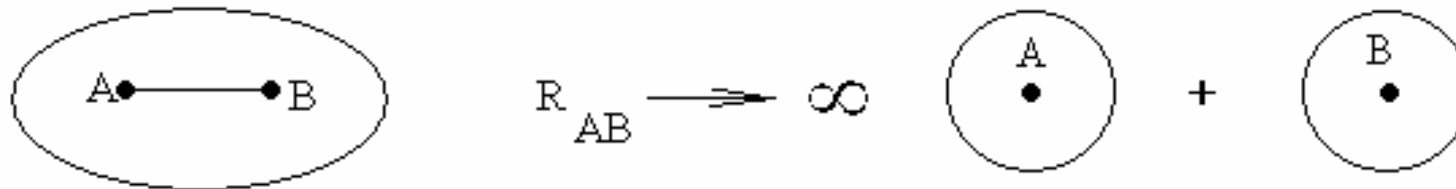
«Золотой стандарт квантовой химии»

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

Достоинство CC – эффективный учет конфигураций высшей кратности

Gaussian, GAMESS: CCSD, CCSD(T)

Проблема размерной экстенсивности (размерная согласованность)

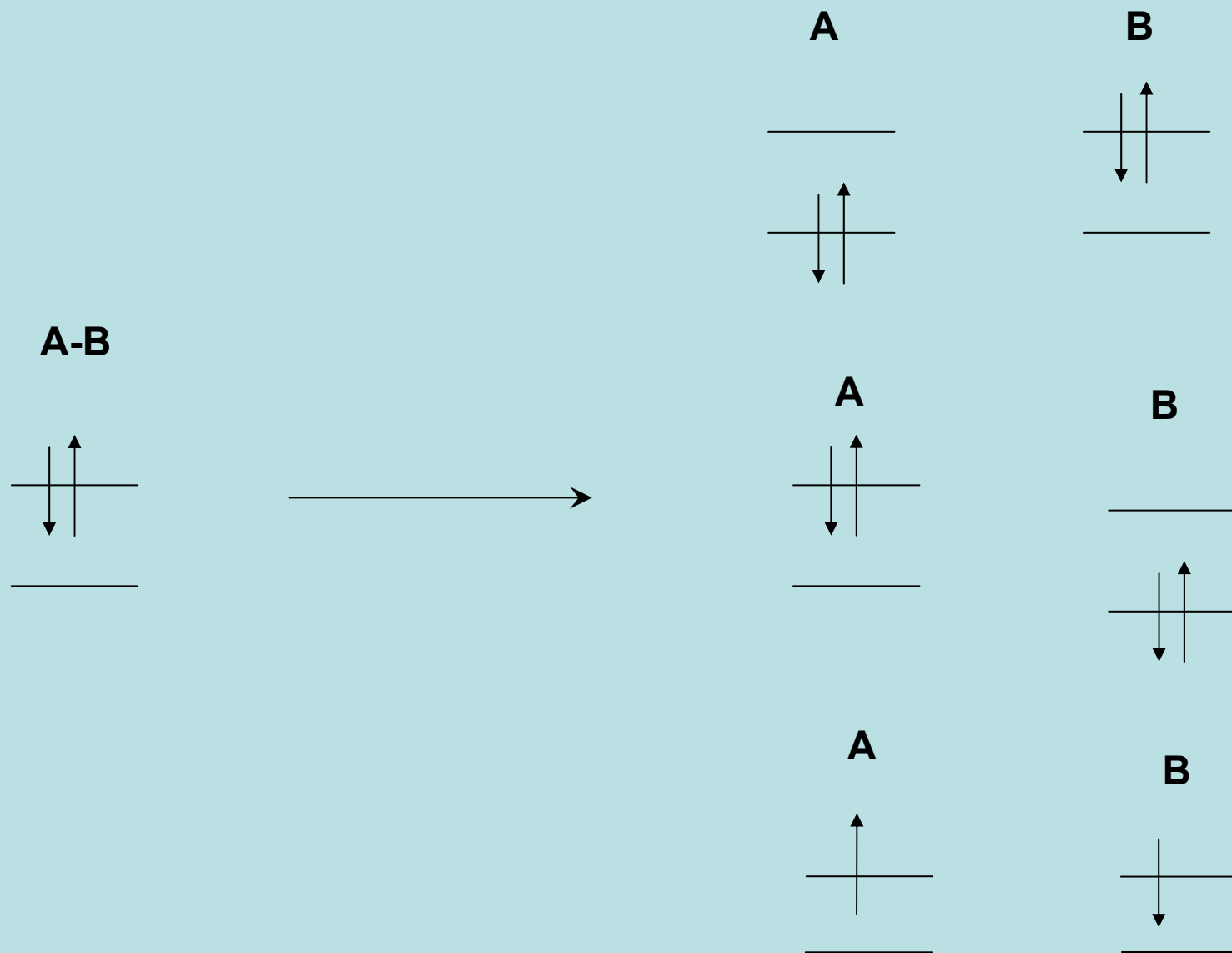


$$E_{AB} = E_A + E_B$$

Размерно-экстенсивные методы: ХФ, МРn, СС

Не обладают точной размерной экстенсивностью: CI, МР4(SDQ)

Диссоциация молекулы в методе CISD



Сравнение эффективности различных методов учитывающих электронную корреляцию

Метод	$E_{\text{FCI}} - E_{\text{метод}} \text{ (h } 10^{-3}\text{)}$
CID	29.5
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
CCSD(T)	1.15

* 1 миллихартри = 0.6275 ккал/моль

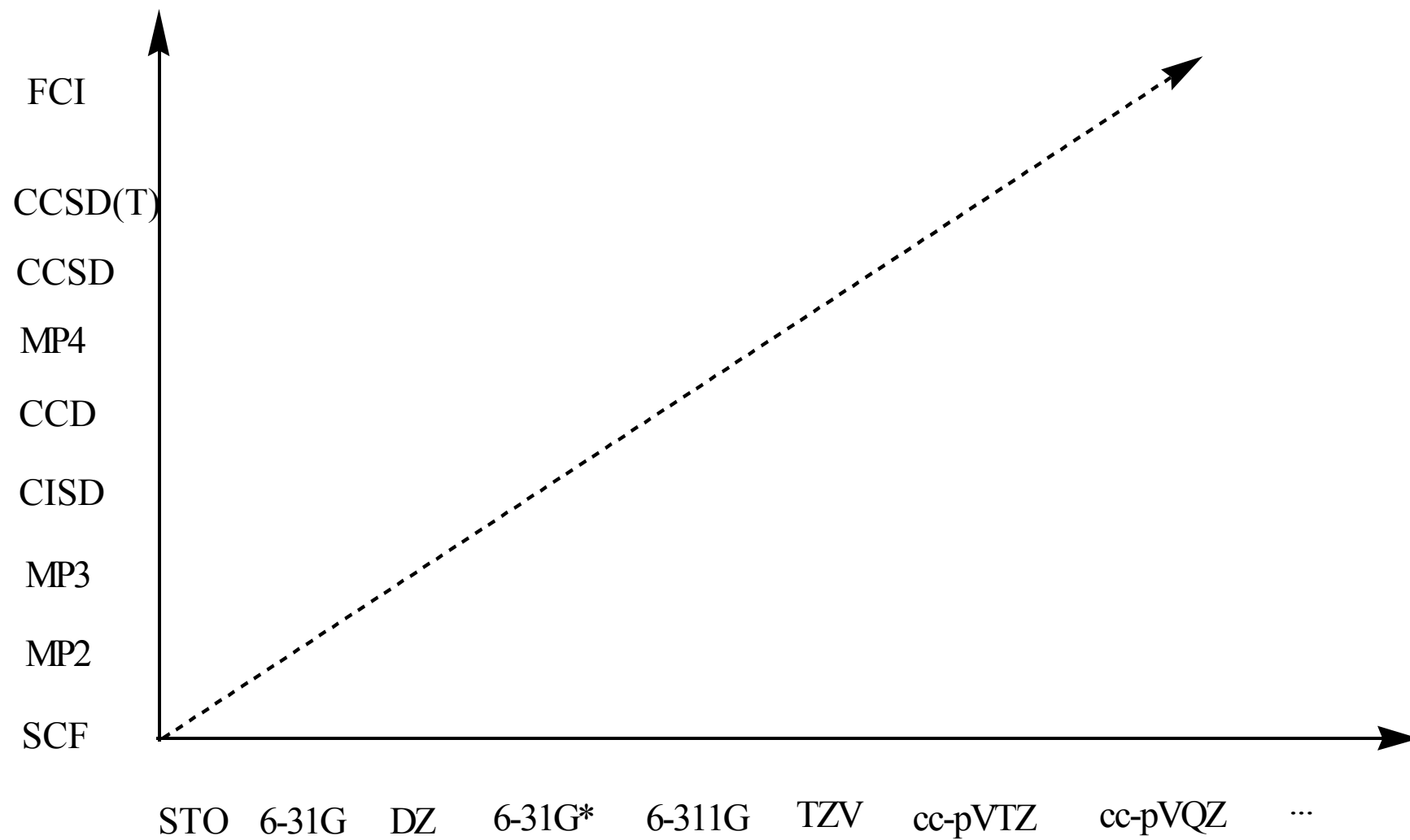
Геометрия H₂O

Метод		R _e	θ
ХФ	DZP	0.944	106.6
	TZ2P	0.941	106.3
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	0.959	104.2
Эксп.		0.957	104.5

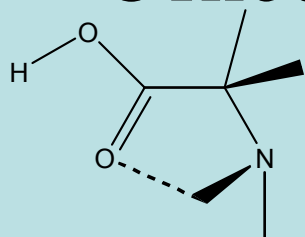
Ошибки в расчете гармонических частот.
H₂O, DZP (см⁻¹)

	ХФ	CISD	MP2	CCSD	MP4	CCSD(T)
ω_1	344	147	112	98	92	83
ω_2	332	135	77	80	73	64
ω_3	102	44	15	34	26	28

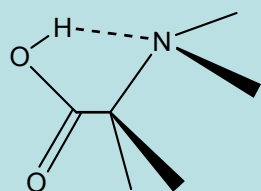
Эффективность *ab-initio* моделей



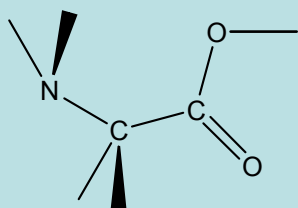
Относительные энергии конформеров глицина



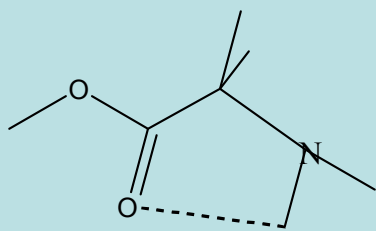
I



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
Эксперим.	0.0	1.3-1.6; ~2.0; ~1.4	0.9-1.5; 1.7	-

To be continued

«DFT»