

КОНСПЕКТ

по *Квантовохимично моделиране*
за магистърската програма “Компютърна химия” (30)

I. Вариационно и пертурбационно разглеждане на прости системи 2 часа

1. Вариационен принцип. Приложение на вариационния принцип при моделиране на H_2^+ .
2. Пертурбационна теория на молекулните орбитали при спрегнати системи.

II. Квантовохимични методи 3 часа

1. Квантовохимични методи –емпирични, полуемпирични, неемпирични.
2. Емпирични методи. Метод на Хюкел – приложение към карбоверижни спрегнати системи.
3. Полуемпирични методи. Програма MOPAC – входен файл и основни команди.
4. Неемпирични методи. Структура на входните файлове за програмата GAUSSIAN. Някои основни команди

III. Повърхнини на потенциална енергия в основно и възбудено състояние 2 часа

1. Критични точки. Изчисляване на кинетични параметри и термодинамични функции на реакции.
2. Сканиране на повърхност на потенциална енергия на основно състояние с програмата GAUSSIAN – структура на входния файл.
3. Визуализиране на резултатите от изчисленията. Софтуер за визуализация.
4. Изследване на реакционен път - оптимизация на реагента, продукта и преходното състояние.

IV. Фотохимични реакции 3 часа

1. Първични и вторични фотохимични реакции. Основни закони на фотохимията. Кинетика на фотохимичните реакции.
2. Електронни преходи в молекулите. Методи, базирани на активно пространство – CASSCF, CASPT2. Входни файлове за програмата MOLPRO.
3. Изчисляване на вертикални и адиабатни енергии на възбуждане и емисионните енергии. Конично сечение – оптимизация, подбор на активно пространство.
4. Входни файлове за програмата TURBOMOLE. Визуализираща програма MOLDEN.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ПРОБЛЕМ
СВЪРЗАН СЪС СТРОЕЖА НА
ВЕЩЕСТВАТА - НА МИКРОНИВО

КВАНТОВОХИМИЧНО МОДЕЛИРАНЕ

КВАНТОВА ХИМИЯ

Основи на квантовата теория за строежа на атоми и молекули.

КВАНТОВОХИМИЧНИ МЕТОДИ

Методите на изчислителната химия за изследване на електронния строеж на атоми, молекули, йони и реакционните им механизми.

I. Вариационно и пертурбационно разглеждане на прости системи

1. Вариационен принцип. Приложение на вариационния принцип за моделиране на системата H_2^+

Вариационна теорема:

Енергията на системата, изчислена с приближена вълнова функция и хамилтониан е винаги по-висока от тази, получена с пълния хамилтониан на системата.

приближен хамилтониан

$$\hat{H} \theta = E \theta$$

приближена вълнова функция

$$E_0 < \frac{\int \theta^* \hat{H} \theta d\tau}{\int \theta^* \theta d\tau} = E$$

$$\theta = \sum_i c_i \psi_i$$

← собствени функции на оператора на Хамилтон
 ψ_i са собствени функции на хамилтониана

$$\int \theta (\hat{H} - E_0) \theta d\tau = \int \theta \hat{H} \theta d\tau - E_0$$

θ е нормирана, тогава

$$\begin{aligned} & \int \left(\sum_i c_i \psi_i \right) (\hat{H} - E_0) \left(\sum_i c_i \psi_i \right) d\tau = \\ & = \int \left(\sum_i c_i \psi_i \right) \hat{H} \left(\sum_i c_i \psi_i \right) d\tau - E_0 \end{aligned}$$

или

$$\int \theta (\hat{H} - E_0) \theta d\tau = \int \sum_i c_i \psi_i (E_i - E_0) c_i \psi_i d\tau = \sum_i c_i^2 (E_i - E_0)$$

По определение $E_i > E_0$ а c_i^2 са положителни числа, тогава

$$\sum_i c_i^2 (E_i - E_0) > 0$$

или

$$\int \theta (\hat{H} - E_0) \theta d\tau > 0$$

Функцията θ се параметризира, например с параметрите $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, т.е.

$$E = \frac{\int \theta(\lambda_1, \lambda_2, \dots) \hat{H} \theta(\lambda_1, \lambda_2, \dots) d\tau}{\int \theta^2(\lambda_1, \lambda_2, \dots) d\tau}$$

Съгласно условията за минимум на енергията се търсят първите производни на енергията по всеки параметър и се приравняват на нула.

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_1} = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_2} = 0$$

.....

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_n} = 0$$

Намират се параметри, при които енергията е минимална!!

Метод на Ритц - линеен вариант на вариационния принцип

$$\theta = \sum_i c_i \psi_i$$

АО - минимизираща съвкупност
вариационни параметри

МО

$$E = \frac{\int \theta \hat{H} \theta d\tau}{\int \theta^* \theta d\tau}$$

За да има минимум енергията се намират:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

.....

$$\frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j (H_{ij} - E \cdot S_{ij}) = 0$$

Метод на Ритц - линеен вариант на вариационния принцип

$$H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau \quad \text{Кулонови (i=j) или обменни интегралаи (i \neq j)}$$

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau \quad \text{Интеграл на припокриване.}$$

Ако се диференцира последното уравнение по всеки от коефициентите и се намерят първите производни се получават уравненията:

$$\sum_{i=1}^n c_i (H_{ik} - ES_{ik}) = 0$$

секулярни уравнения!!!

За n-коефициента и n-АО в линейните комбинация се получават n-секулярни уравнения:

$$c_1(H_{11} - E.S_{11}) + c_2(H_{12} - E.S_{12}) + \dots + c_n(H_{1n} - E.S_{1n}) = 0$$

$$c_1(H_{21} - E.S_{21}) + c_2(H_{22} - E.S_{22}) + \dots + c_n(H_{2n} - E.S_{2n}) = 0$$

■

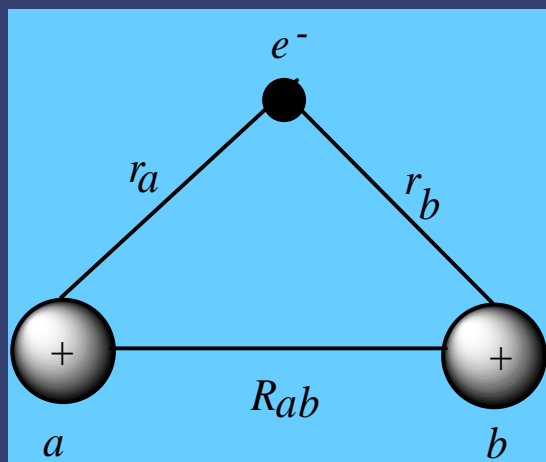
$$c_1(H_{n1} - E.S_{n1}) + c_2(H_{n2} - E.S_{n2}) + \dots + c_n(H_{nn} - E.S_{nn}) = 0$$

За да имат тези хомогенни линейни уравнения ненулеви решения трябва:

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

Получават се n-стойности за енергията.

Катион на водородната молекула



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{e^-}^2 + \frac{e^2}{R_{ab}} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b}$$

$$\Psi_1 = c_{1a} s_a + c_{1b} s_b$$

$$E = \frac{\int \Psi_1 \hat{H} \Psi_1 d\tau}{\int \Psi_1^2 d\tau} = \frac{\int (c_a s_a + c_b s_b) \hat{H} (c_a s_a + c_b s_b) d\tau}{\int (c_a s_a + c_b s_b)^2 d\tau} =$$

$$= \frac{c_a^2 \int s_a \hat{H} s_a d\tau + c_b^2 \int s_b \hat{H} s_b d\tau + 2c_a c_b \int s_a \hat{H} s_b d\tau}{c_a^2 \int s_a s_a d\tau + c_b^2 \int s_b s_b d\tau + 2c_a c_b \int s_a s_b d\tau}$$

$$H_{aa} = \int s_a \hat{H} s_a d\tau$$

Кулонов интеграл

$$H_{ab} = \int s_a \hat{H} s_b d\tau = \int s_b \hat{H} s_a d\tau$$

обменен интеграл

$$H_{bb} = \int s_b \hat{H} s_b d\tau$$

Кулонов интеграл

$$S_{ab} = \int s_a s_b d\tau$$

интеграл на припокриване

$$E = \frac{c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}}{c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_a} \right)_{c_b} = 0$$

$$c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) = 0$$

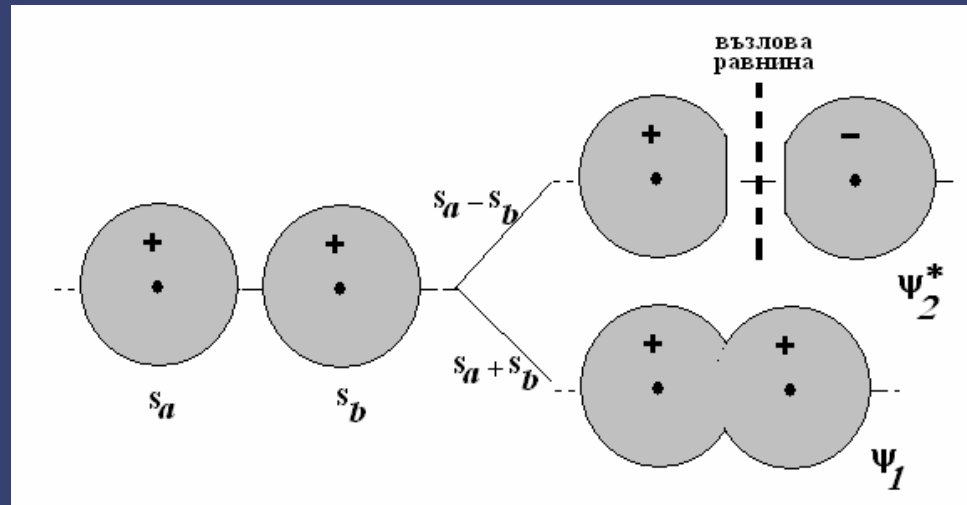
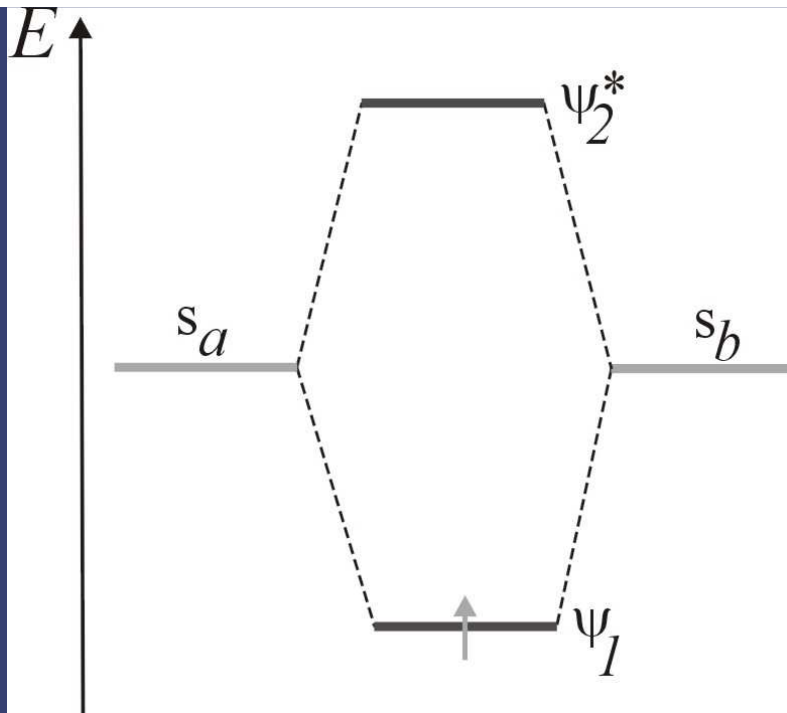
$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_b} \right)_{c_a} = 0$$

$$c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0$$

$$E_{1,2} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}}$$



Намиране на коефициентите в свързващата МО Ψ_1 :

$$c_a \left(H_{aa} - \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \right) + c_b \left(H_{ab} - \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} S_{ab} \right) = 0$$

$$c_a \left(H_{ab} - \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} S_{ab} \right) + c_b \left(H_{bb} - \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \right) = 0$$

$$\int \Psi_1^2 d\tau = \int c^2 (s_a + s_b)^2 d\tau = 1$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (s_a + s_b)$$

Намиране на коефициентите в антисвързващата МО Ψ_2 :

$$c_a \left(H_{aa} - \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \right) + c_b \left(H_{ab} - \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} S_{ab} \right) = 0$$

$$c_a \left(H_{ab} - \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} S_{ab} \right) + c_b \left(H_{bb} - \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \right) = 0$$

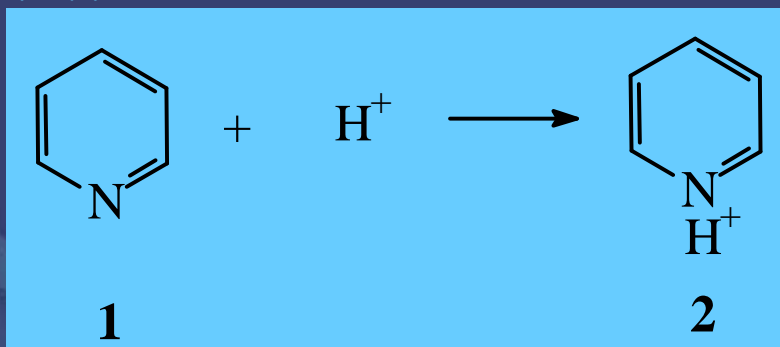
$$\int \Psi_2^2 d\tau = \int c^2 (s_a - s_b)^2 d\tau = 1$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (s_a - s_b)$$

2. Пертурбационна теория на МО при спрегнати системи

пертурбация (*perturbation*) \equiv смущение

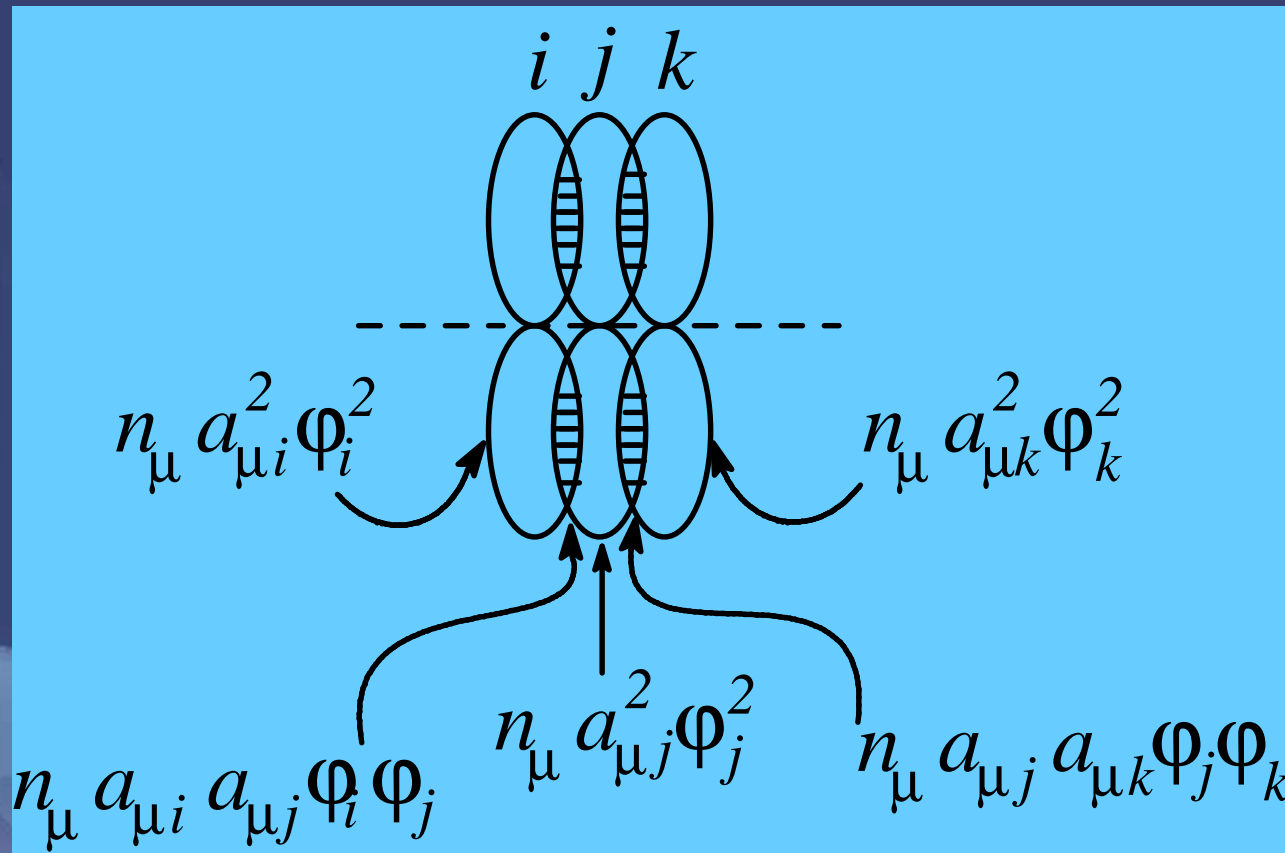
2.1. Едноцентрови пертурбации



$$\Psi_{\mu} = \sum_i a_{\mu i} \Phi_i$$

$$\Psi_{\mu}^2 = \left(\sum_i a_{\mu i} \Phi_i \right) \left(\sum_i a_{\mu i} \Phi_i \right) = \sum_i a_{\mu i}^2 \Phi_i^2 + 2 \sum_{i < j} \sum a_{\mu i} a_{\mu j} \Phi_i \Phi_j$$

$$\sum_{\mu} n_{\mu} \Psi_{\mu}^2 = \sum_{\mu} \sum_i n_{\mu} a_{\mu i}^2 \Phi_i^2 + 2 \sum_{\mu} \sum_{i < j} n_{\mu} a_{\mu i} a_{\mu j} \Phi_i \Phi_j$$



$$q_i = \sum_{\mu} n_{\mu} a_{\mu i}^2$$

$$p_{ij} = \sum_{\mu} n_{\mu} a_{\mu i} a_{\mu j}$$

$$E_{\pi} = \sum_i q_i \cdot \alpha_i + 2 \sum_{i < j} \sum p_{ij} \cdot \beta_{ij}$$

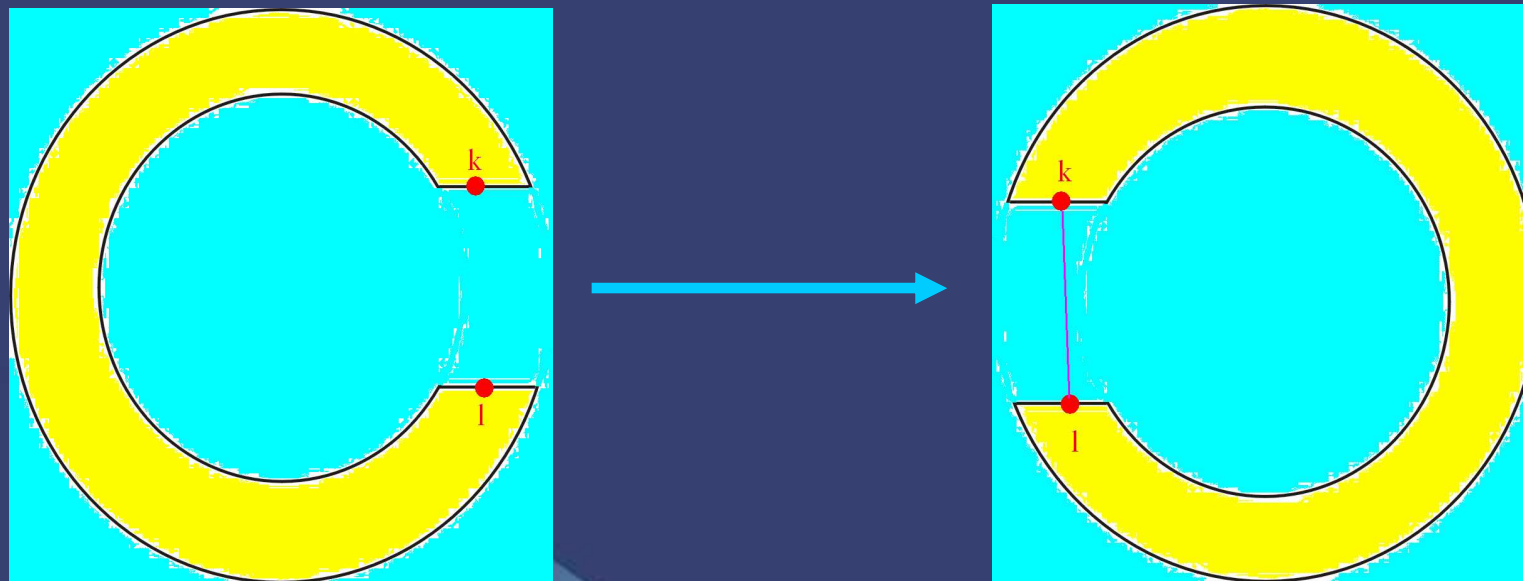
При пертурбация на k-тия атом в молекулата:

$$E'_{\pi} = \sum_{i \neq k} q_i \cdot \alpha_i + q_k (\alpha_k + \delta\alpha_k) + \\ + 2 \sum_{i(\neq k) < j(\neq k)} \sum p_{ij} \cdot \beta_{ij} + 2 \sum_i p_{ki} (\beta_{ki} + \delta\beta_{ki})$$

$$\delta E_{\pi} = q_k \cdot \delta\alpha_k + 2 \sum_i p_{ki} \cdot \delta\beta_{ki}$$

Пертурбация от първи порядък

2.2. Вътрешномолекулна пертурбация

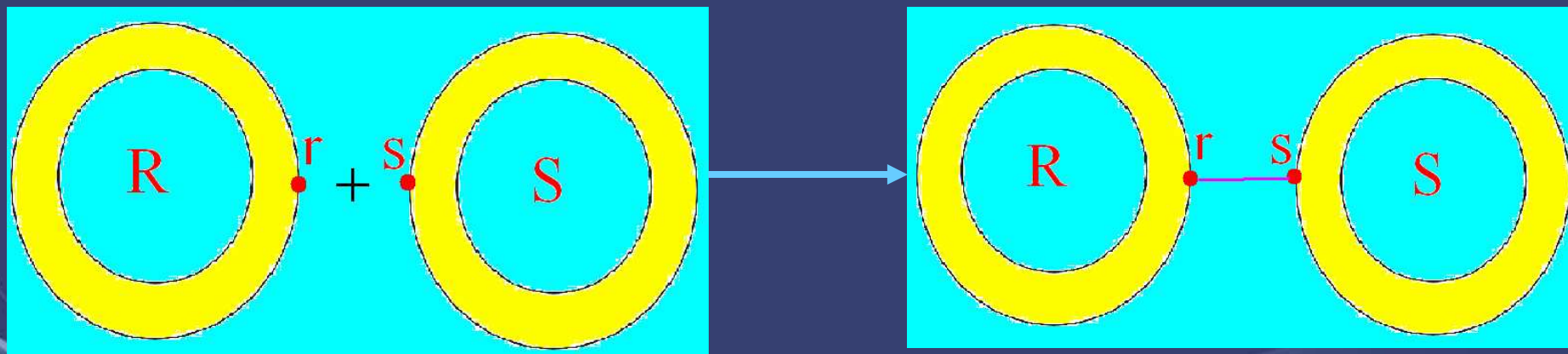
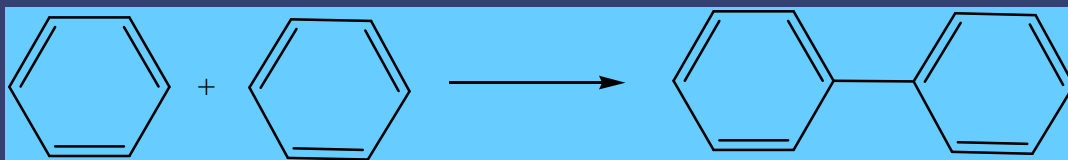


Изменя се порядъкът на връзката между атомите k и l, както и обменния интеграл β_{kl}

$$\delta E_{\pi} = 2 p_{kl} \cdot \beta_{kl}$$

Пертурбация от първи порядък

2.3. Междумолекулна пертурбация



$$\Phi_{\mu} = \sum_i a_{\mu i} \cdot \phi_i$$

$$\Psi_{\nu} = \sum_j b_{\nu j} \cdot \phi_j$$

Пертурбация от втори порядък

$$E = \frac{\beta^2}{E_{\mu} - E_{\nu}}$$

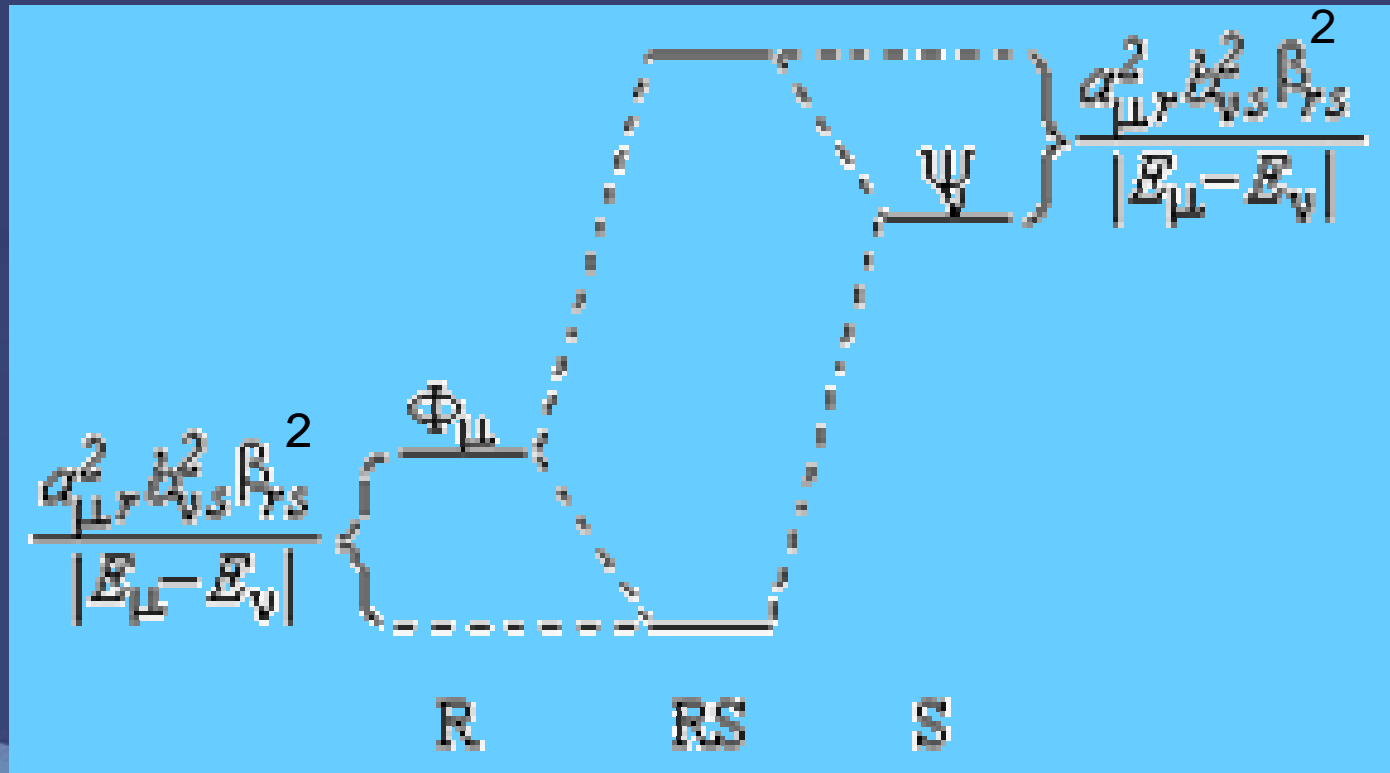
$$\Phi_{\mu}\Psi_{\nu} = \left(\sum_i a_{\mu i} \cdot \phi_i \right) \left(\sum_j b_{\nu j} \cdot \phi_j \right) = \sum_i \sum_j a_{\mu i} b_{\nu j} \phi_i \phi_j$$

$$\Phi_{\mu}\Psi_{\nu} = a_{\mu r} b_{\nu s} \phi_r \phi_s$$

$$E = \frac{a_{\mu r}^2 b_{\nu s}^2 \beta_{rs}^2}{E_{\mu} - E_{\nu}}$$

$$\delta E_{\mu} = \sum_{\nu} \frac{a_{\mu r}^2 b_{\nu s}^2 \beta_{rs}^2}{E_{\mu} - E_{\nu}}$$

$$\delta E_{\nu} = \sum_{\mu} \frac{a_{\mu r}^2 b_{\nu s}^2 \beta_{rs}^2}{E_{\nu} - E_{\mu}}$$



$$\delta E_{RS} = \sum_{\mu} n_{\mu} \delta E_{\mu} + \sum_{\nu} n_{\nu} \delta E_{\nu} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{a_{\mu r}^2 b_{\nu s}^2 \beta_{rs}^2 (n_{\mu} - n_{\nu})}{E_{\mu} - E_{\nu}}$$

$$\Phi_{\mu}' = \Phi_{\mu} + \frac{a_{\mu r} b_{vs} \beta_{rs}}{E_{\mu} - E_v} \Psi_v$$

$$\Psi_v' = \Psi_v + \frac{a_{\mu r} b_{vs} \beta_{rs}}{E_v - E_{\mu}} \Phi_{\mu}$$

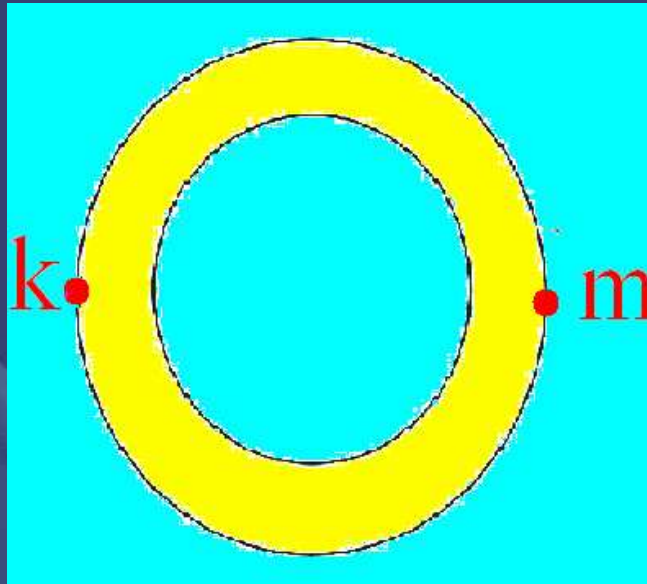
Ако МО Φ_{μ} и Ψ_v са изродени:

$$\chi^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{\mu} + \Psi_v)$$

$$\chi^{-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{\mu} - \Psi_v)$$

2.4. Адитивност на пертурбациите от първи и втори род

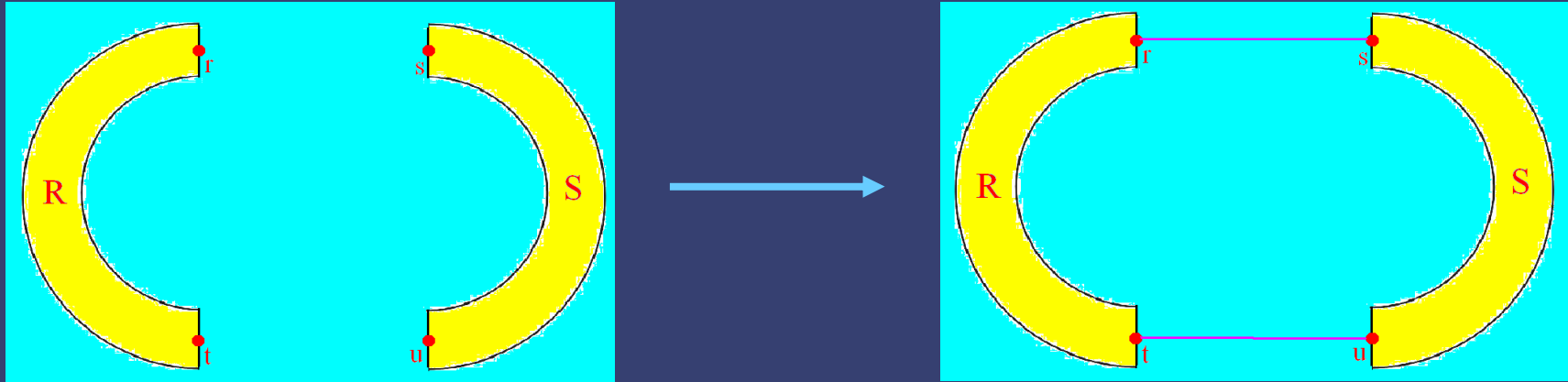
При едноцентровите пертурбации - пертурбация на атомите k и m



$$\delta E_{\pi} = \left(q_k \delta \alpha_k + 2 \sum_l p_{kl} \delta \beta_{kl} \right) + \left(q_m \delta \alpha_m + 2 \sum_n p_{mn} \delta \beta_{mn} \right)$$

Пертурбациите от първи род са адитивни!

При междумолекулните пертурбации



$$\Phi_{\mu}\Psi_{\nu} = \left(\sum_i a_{\mu i} \phi_i \right) \left(\sum_j b_{\nu j} \phi_j \right) = a_{\mu r} b_{\nu s} \phi_r \phi_s + a_{\mu t} b_{\nu u} \phi_t \phi_u$$

$$E = \frac{(\beta')^2}{E_{\mu} - E_{\nu}} = \frac{(a_{\mu r} b_{\nu s} \beta_{rs} + a_{\mu t} b_{\nu u} \beta_{tu})^2}{E_{\mu} - E_{\nu}} =$$

$$= \frac{a_{\mu r}^2 b_{\nu s}^2 \beta_{rs}^2}{E_{\mu} - E_{\nu}} + \frac{a_{\mu t}^2 b_{\nu u}^2 \beta_{tu}^2}{E_{\mu} - E_{\nu}} + \frac{2a_{\mu r} a_{\mu t} b_{\nu s} b_{\nu u} \beta_{rs} \beta_{tu}}{E_{\mu} - E_{\nu}}$$

Пертурбациите от втори род не са адитивни!

КРАЙ!