

II. Квантовохимични методи

1. Квантовохимични методи - емпирични, полуемпирични, неемпирични



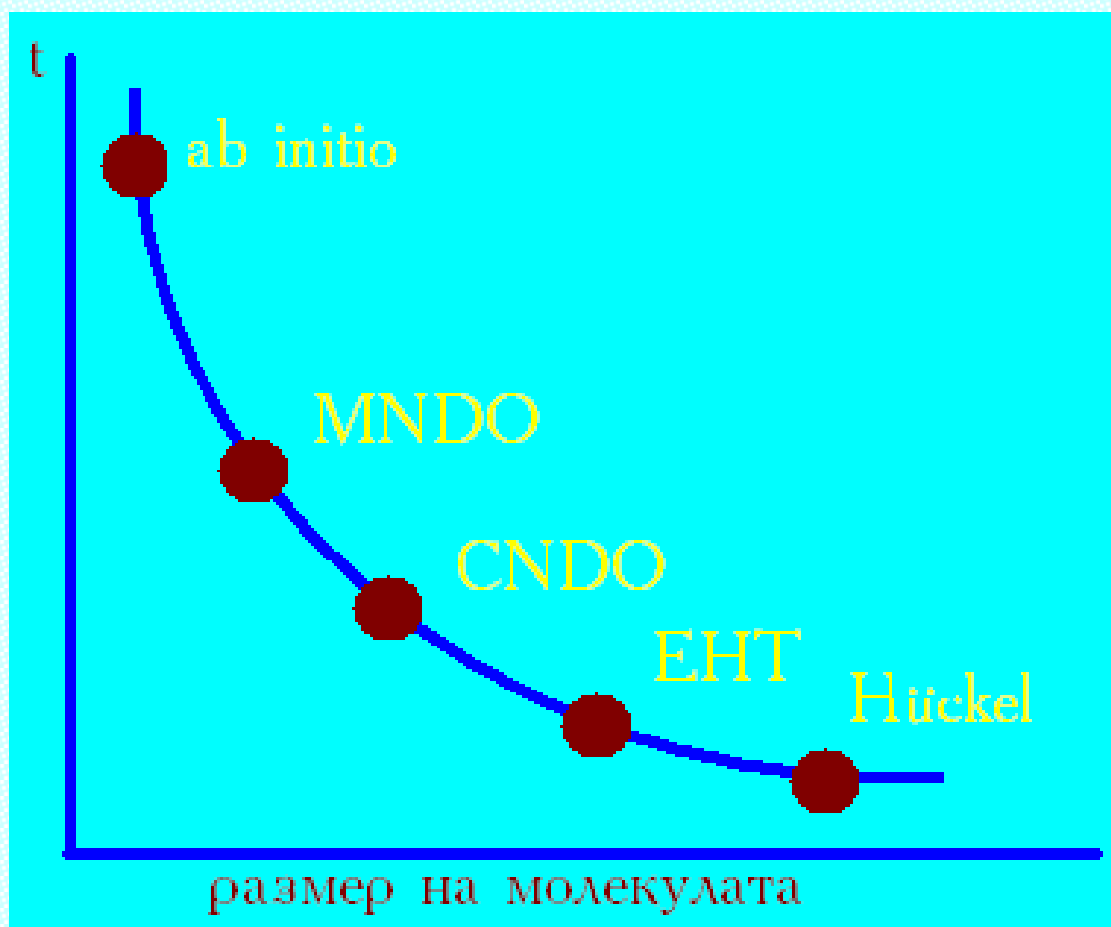
Точност на методите

емпирични → полуемпирични → неемпирични

Време за изчисленията

емпирични → полуемпирични → неемпирични

Размер на молекулите



Теория на функционала на плътността

Плътността на заряда се използва като фундаментална променлива на системата (молекулата), т.е. на дадена вълнова функция на неизродено основно състояние съответства уникална електронна плътност.

Вълновата функция Ψ е уникален функционал на плътността на зарядите ρ , откъдето енергията на молекулата е напълно определена от ρ .

→ Разпределението на електронната плътност на една молекула съдържа цялата информация за електронната ѝ структура, в това число собствените стойности, собствените функции, хамилтониана, като всички те са функционали на плътността.

*P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).*

Енергията на системата съгласно теоремата на Кон-Шам:

$$E = T + V + E_J + E_{XC}$$

T - кинетична енергия на електроните;

V - потенциална енергия на взаимодействията *електрон-ядро*

E_J - отблъскване *електрон-електрон*

E_{XC} - *обменно-корелационен член*

Всички тези енергетични членове (с изключение на отблъскването *ядро-ядро*) са функция на електронната плътност ρ .

Енергиите $T + V + E_J$ се изчисляват съгласно класическата квантова теория, а E_{XC} е изцяло функция на електронната плътност ρ .

за N -електронна система

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Обменно-корелационният член се разделя на два нови:

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho)$$

Обменен функционал

Корелационен функционал

Трите члена са функционали на електронната плътност!

Локален обменен функционал:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\vec{r}$$

Градиентно-коррелиращ функционал, базиран на локален обменния функционал (предложен 1988 г. от Беке):

GAUSSIAN 03

S, XA (LDA), B, PW91, MPW, G96

$$\frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r}$$

$$x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$$

$$\ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$$

Корелационен функционал:

GAUSSIAN 03

VWN, VWN5, LYP, P86, PW91, B96

$$\int \epsilon_c d^3\vec{r}$$

Хибридни функционали:

B3LYP

GAUSSIAN 03
B3LYP, B1LYP, B3P86, B3PW91, B1B96, MPW1PW91

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN5}^C + C_C (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C)$$

$C_0=0.20$; $C_X=0.72$; $C_C=0.81$ – параметри, определени от Беке.

Vosko-Wilk-Nusair (1980) III локален корелационен функционал

Корелационен функционал на Lee-Yang-Parr

2. Емпирични методи. Метод на Хюкел – приложение към карбоверижни спрегнати системи

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad \pi\text{-МО}$$

Коефициентите се намират от вариационния принцип чрез решаване на секулярните уравнения:

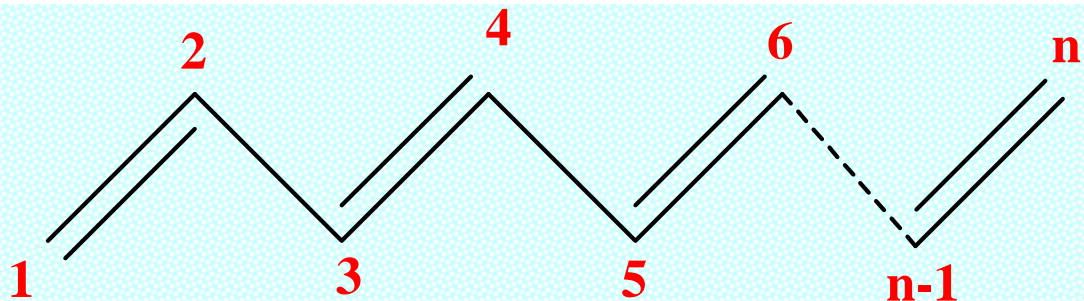
$$\sum_{\mu} c_{\mu} (H_{\mu\nu} - E_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu}) = 0$$

$$H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu} = \int \varphi_{\mu} \hat{H} \varphi_{\mu} d\tau \quad \text{Кулонови и-ли}$$

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu} \hat{H} \varphi_{\nu} d\tau \quad \text{обменни и-ли}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} d\tau$$

Интеграли на припокриване



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

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

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

Допускания в метода на Хюкел:

$$1) \quad H_{11} = H_{22} = \dots = H_{nn} = \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha$$

$$2) \quad \beta_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta & \mu \text{ и } \nu \text{ са съседни атоми} \\ 0 & \mu \text{ и } \nu \text{ не са съседни атоми} \end{cases}$$

$$3) \quad S_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \mu = \nu \\ 0 & \mu \neq \nu \end{cases}$$

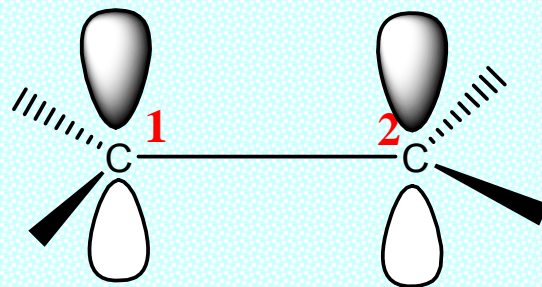
$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta + \dots + c_n\beta = 0$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) + \dots + c_n\beta = 0$$

$$c_1\beta + c_2\beta + \dots + c_n(\alpha - E) = 0$$

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - E & \beta & \beta & \dots & \beta \\
 \beta & \alpha - E & \beta & \dots & \beta \\
 \beta & \beta & \alpha - E & \dots & \beta \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 \beta & \beta & \beta & \dots & \alpha - E
 \end{vmatrix} = 0
 \quad \xrightarrow{\frac{\alpha - E}{\beta} = x} \quad
 \begin{vmatrix}
 x & 1 & 1 & \dots & 1 \\
 1 & x & 1 & \dots & 1 \\
 1 & 1 & x & \dots & 1 \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 1 & 1 & 1 & \dots & x
 \end{vmatrix} = 0$$

ЕТИЛЕН



$$\begin{aligned}
 c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - E.S_{12}) &= 0 & \xrightarrow{\text{Хюкел}} & c_1(\alpha - E) + c_2.\beta = 0 \\
 c_1(H_{21} - E.S_{21}) + c_2(H_{22} - E) &= 0 & & c_1.\beta + c_2(\alpha - E) = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

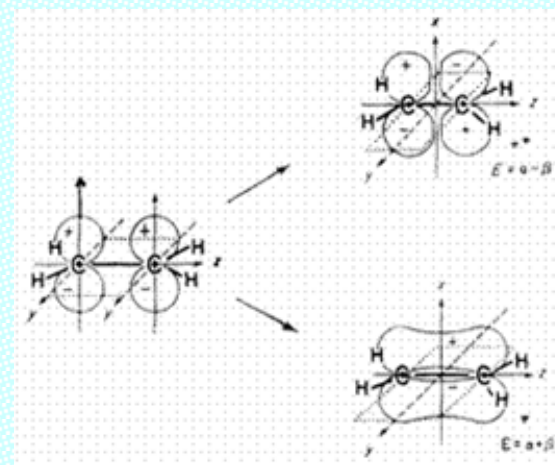
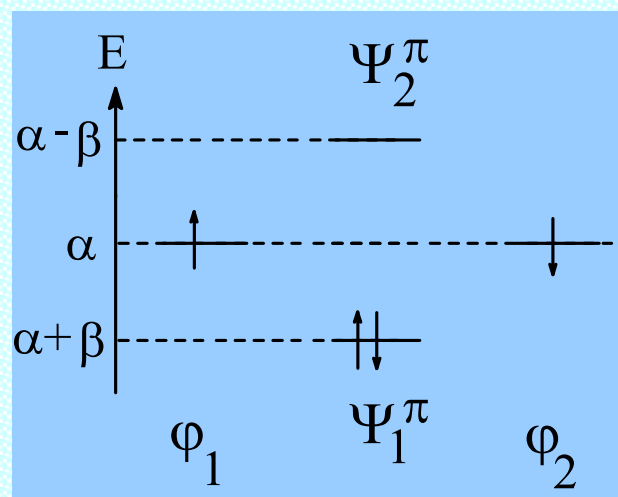
$$x^2 - 1 = 0$$

$$x_1 = -1$$

$$x_2 = 1$$

$$E_1 = \alpha - \beta.x_1 = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta.x_2 = \alpha - \beta$$



Намиране на коефициентите c_1 и c_2 на свързващата π -МО

Заместваме корена $x_1 = -1$ в секулярните уравнения и ги решаваме

$$\begin{array}{l} c_1 \cdot x_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 \cdot x_1 = 0 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} c_1 \cdot (-1) + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 \cdot (-1) = 0 \end{array} \quad \int \Psi^2 d\tau = \int (c_1 \cdot \varphi_1 + c_2 \cdot \varphi_2)^2 d\tau = 1$$
$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

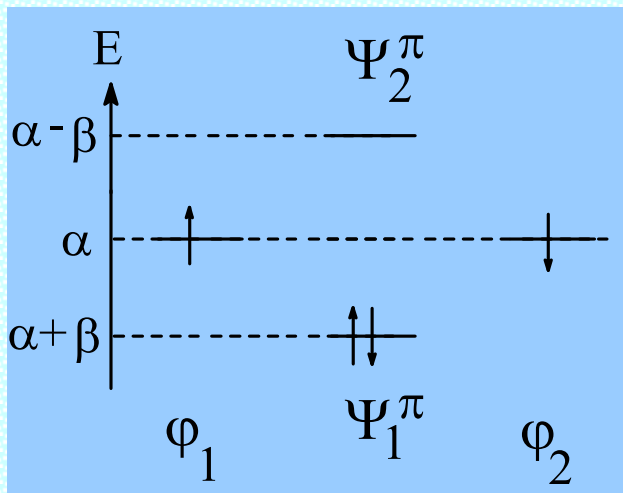
$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{т.е.} \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2)$$

Намиране на коефициентите c_1 и c_2 на антисвързващата π -МО

Заместваме корена $x_2 = +1$ в секулярните уравнения и ги решаваме

$$\begin{array}{l} c_1 \cdot x_2 + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 \cdot x_2 = 0 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} c_1 \cdot (+1) + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 \cdot (+1) = 0 \end{array} \quad \int \Psi^2 d\tau = \int (c_1 \cdot \varphi_1 + c_2 \cdot \varphi_2)^2 d\tau = 1$$
$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

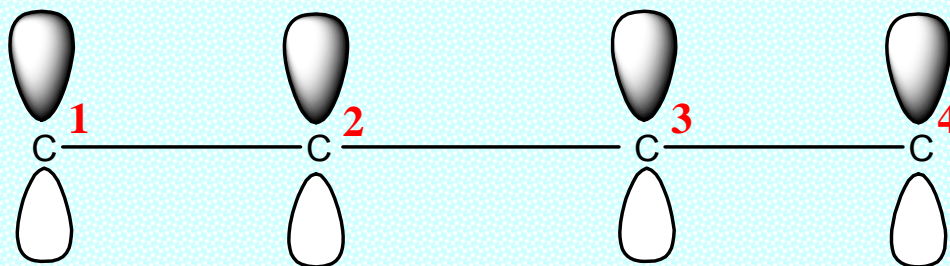
$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{т.е.} \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$



π -електронната енергия (E_π) представлява удвоената енергия на свързващата π -МО

$$E_\pi = 2 \cdot E_1 = 2\alpha + 2\beta$$

БУТАДИЕН



$$c_1(\alpha_{11} - E) + c_2(\beta_{12} - E.S_{12}) + c_3(\beta_{13} - E.S_{13}) + c_4(\beta_{14} - E.S_{14}) = 0$$

$$c_1(\beta_{21} - E.S_{21}) + c_2(\alpha_{22} - E) + c_3(\beta_{23} - E.S_{23}) + c_4(\beta_{24} - E.S_{24}) = 0$$

$$c_1(\beta_{31} - E.S_{31}) + c_2(\beta_{32} - E.S_{32}) + c_3(\alpha_{33} - E) + c_4(\beta_{34} - E.S_{34}) = 0$$

$$c_1(\beta_{41} - E.S_{41}) + c_2(\beta_{42} - E.S_{42}) + c_3(\beta_{43} - E.S_{43}) + c_4(\alpha_{44} - E) = 0$$

В приближение на
Хюкел:

$$c_1(\alpha - E) + c_2 \cdot \beta + c_3 \cdot 0 + c_4 \cdot 0 = 0$$

$$c_1 \cdot \beta + c_2(\alpha - E) + c_3 \cdot \beta + c_4 \cdot 0 = 0$$

$$c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot \beta + c_3(\alpha - E) + c_4 \cdot \beta = 0$$

$$c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 + c_3 \cdot \beta + c_4(\alpha - E) = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

Корени:

$$x_1 = -1,618$$

$$x_3 = 0,618$$

$$x_2 = -0,618$$

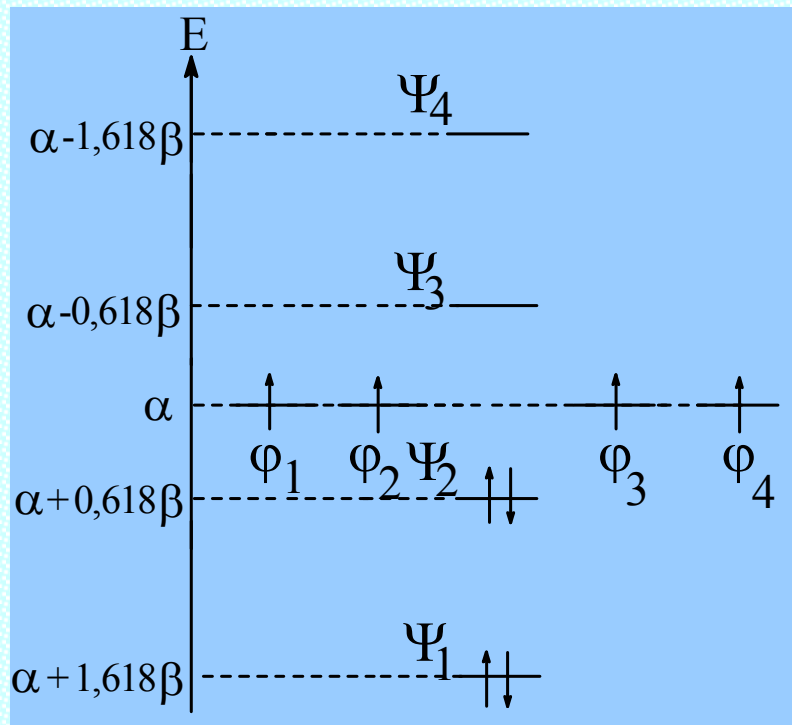
$$x_4 = 1,618$$

$$E_1 = \alpha - \beta \cdot x_1 = \alpha + 1,618 \cdot \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta \cdot x_2 = \alpha + 0,618 \cdot \beta$$

$$E_3 = \alpha - \beta \cdot x_3 = \alpha - 0,618 \cdot \beta$$

$$E_4 = \alpha - \beta \cdot x_4 = \alpha - 1,618 \cdot \beta$$



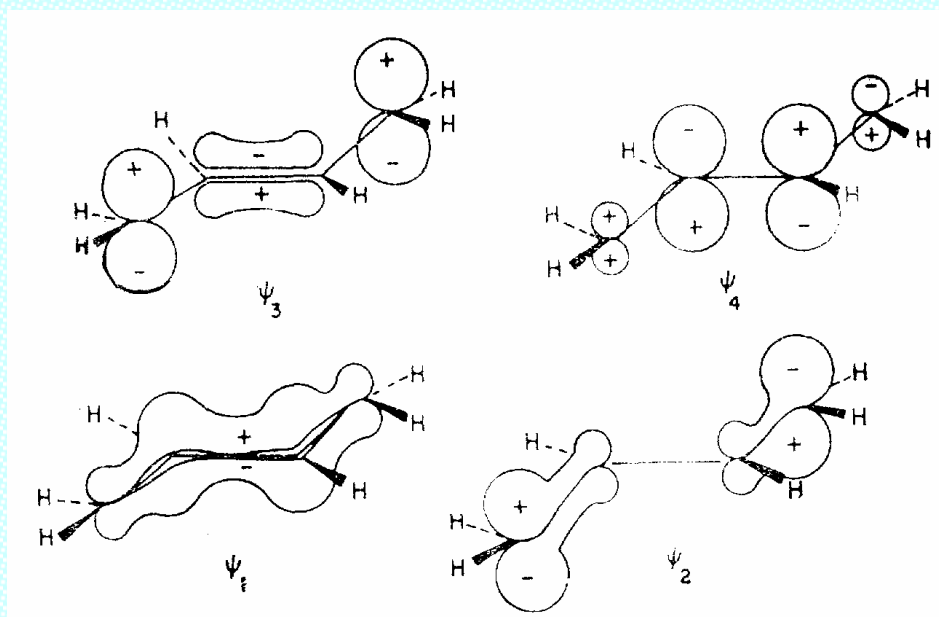
MO:

$$\Psi_1 = 0,372 \cdot \phi_1 + 0,602 \cdot \phi_2 + 0,602 \cdot \phi_3 + 0,372 \cdot \phi_4$$

$$\Psi_2 = 0,602 \cdot \phi_1 + 0,372 \cdot \phi_2 - 0,372 \cdot \phi_3 - 0,602 \cdot \phi_4$$

$$\Psi_3 = 0,602 \cdot \phi_1 - 0,372 \cdot \phi_2 - 0,372 \cdot \phi_3 + 0,602 \cdot \phi_4$$

$$\Psi_4 = 0,372 \cdot \phi_1 - 0,602 \cdot \phi_2 + 0,602 \cdot \phi_3 - 0,372 \cdot \phi_4$$



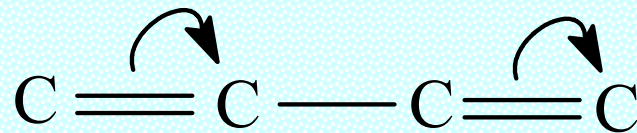
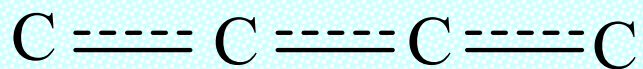
$$E_{\pi} = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta$$

Енергия на делокализация:

$$0,472\beta$$

Специфична енергия на делокализация:

$$E_{\text{дел}}^{\text{бут}} = \frac{0,472\beta}{4} = 0,118\beta$$



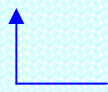
Заряди на атомите:

$$\Psi_i^2 d\tau = \left(\sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \right)^2 = \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 \phi_{\mu}^2 d\tau + \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu} \cdot c_{i\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} d\tau$$

$$q_{\mu} = \sum_i n_i c_{i\mu}^2$$

$$q_{\mu} = 2 \sum_i c_{i\mu}^2$$

$$\xi_{\mu} = Z_{\mu} - q_{\mu} = Z_{\mu} - 2 \sum_i c_{i\mu}^2 \quad \text{остатъчен заряд}$$



При образуване на π -електронната система атомите отдават електрон и се зареждат с положителен заряд Z_{μ}

Порядък на връзките:

$$p_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{i\mu} c_{i\nu}$$

БУТАДИЕН

$$\Psi_1 = 0,372.\varphi_1 + 0,602.\varphi_2 + 0,602.\varphi_3 + 0,372.\varphi_4$$

$$\Psi_2 = 0,602.\varphi_1 + 0,372.\varphi_2 - 0,372.\varphi_3 - 0,602.\varphi_4$$

$$\Psi_3 = 0,602.\varphi_1 - 0,372.\varphi_2 - 0,372.\varphi_3 + 0,602.\varphi_4$$

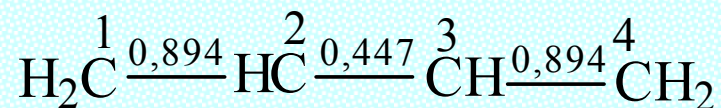
$$\Psi_4 = 0,372.\varphi_1 - 0,602.\varphi_2 + 0,602.\varphi_3 - 0,372.\varphi_4$$

$$q_1 = 2 \sum c_{i1}^2 = 2(c_{11}^2 + c_{21}^2) = 2(0,372^2 + 0,602^2) = 1,000$$

$$q_2 = 2 \sum_i c_{i2}^2 = 2(c_{12}^2 + c_{22}^2) = 2(0,602^2 + 0,372^2) = 1,000$$

$$p_{12} = 2 \sum_{i=1}^2 c_{i1}c_{i2} = 2(0,602 \cdot 0,372 + 0,372 \cdot 0,602) = 0,894$$

$$p_{23} = 2 \sum_{i=1}^2 c_{i2}c_{i3} = 2(0,602 \cdot 0,602 - 0,372 \cdot 0,372) = 0,447$$



$$p_{12} = p_{34} = 1 + 0,894 = 1,894$$

$$p_{23} = 1 + 0,447 = 1,447$$

3. Полуемпирични методи- Програма MORAC - входен файл и основни команди

ZDO (zero differential overlap) - нулево диференциално припокриване

Между две АО ϕ_k и ϕ_l - вероятността за намиране на електрона i в елементарен обем, общ за двете функции

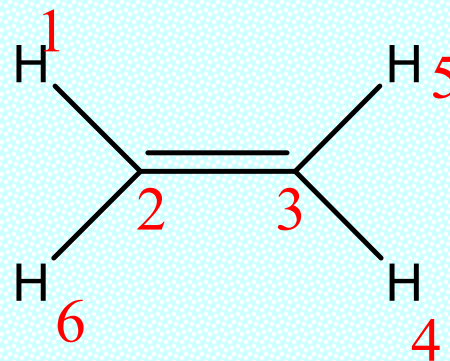
$$\delta_{kl} = \phi_k(i)\phi_l(i)$$

$$\delta_{kl} = \begin{cases} \neq 0 & k = l \\ 0 & k \neq l \end{cases}$$

MORAC - Програма с включени полуемпирични квантовохимични методи - free

Структурата на входния файл е с разширение .DAT - текстов файл

Входен файл за MORAC



1 ред: AM1

2 ред: Ethene

3 ред:

4 ред: H

5 ред: C 1.00 1 1

6 ред: C 1.35 1 120.0 1 2 1

7 ред: H 1.00 1 120.0 1 180.0 1 3 2 1

8 ред: H 1.00 1 120.0 1 0.0 1 3 2 1

9 ред: H 1.00 1 120.0 1 0.0 1 2 3 4

Някои команди за програмата:

FORCE - Изчисляват се вибрационните честоти, силовите константи и приносите на атомните двойки при трептенията.

EXCITED - Оптимизация на първо възбудено електронно състояние на съединението.

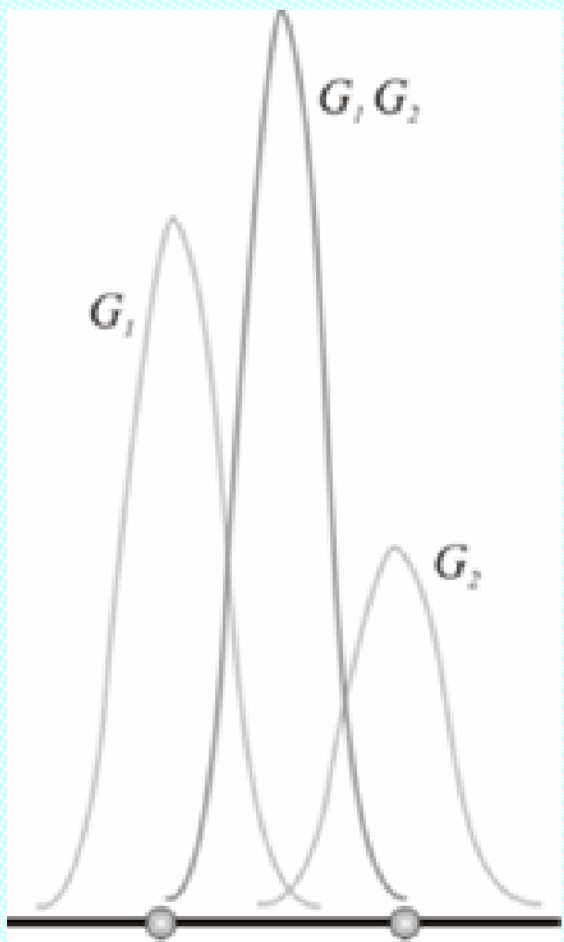
SADDLE - Оптимизация на преходното състояние на реакция.

THERMO - Изчисляване на термодинамичните функции на съединението.

ROT=2 - Задаване на ос на симетрия от втори порядък.

4. Неемпирични методи. Структура на входните файлове за програмата GAUSSIAN. Някои основни команди.

БАЗИСНИ ФУНКЦИИ - Могат да бъдат орбитали от Слейтърв тип (STO), но най-често се използват орбитали от Гаусов тип (GTO):



$$g_s = \left(\frac{2\alpha^3}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \quad g_x = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x.e^{-\alpha r^2}$$

$$g_y = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y.e^{-\alpha r^2} \quad g_z = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} z.e^{-\alpha r^2}$$

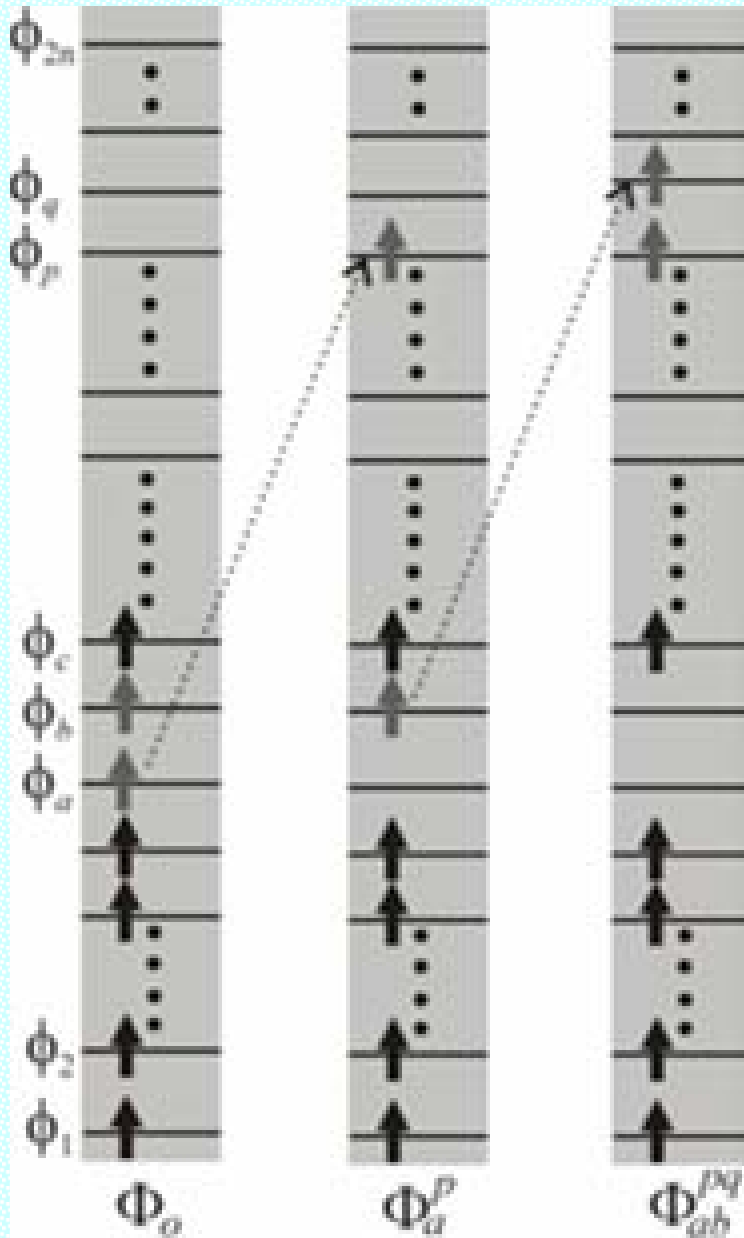
Контрактирани G-функции

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i \quad \psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j$$

EMSL basis set exchange library:

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>

Конфигурационни функции:



$$\Phi_o = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_a \phi_b \dots \phi_n|$$

$$\Phi_a^p = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_p \phi_b \dots \phi_n|$$

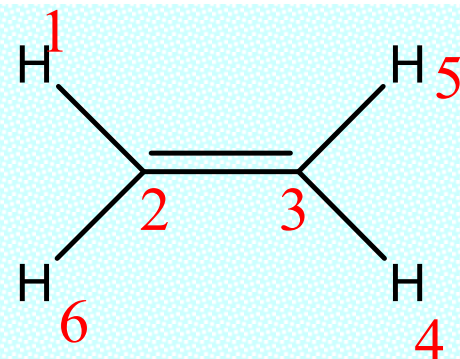
$$\Phi_{ab}^{pq} = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_p \phi_q \dots \phi_n|$$

Конфигурационно взаимодействие:

$$\psi = C_o \Phi_o + \sum_{a,p} C_a^p \Phi_a^p + \sum_{\substack{a < b \\ p < q}} C_{ab}^{pq} \Phi_{ab}^{pq} + \sum_{\substack{a < b < c \\ p < q < r}} C_{abc}^{pqr} \Phi_{abc}^{pqr} +$$

Входен файл за GAUSSIAN

```
1 ред: #p HF/6031G* opt
2 ред:
3 ред: Ethene
4 ред:
5 ред: 0 1
6 ред: H
7 ред: C, 1, B1
8 ред: C, 2, B2, 1, A1
9 ред: H, 3, B3, 2, A2, 1, D1
10 ред: H, 3, B4, 2, A3, 1, D2
11 ред: H, 2, B5, 3, A4, 4, D3
12 ред:
13 ред: B1=1.00
14 ред: B2=1.35
15 ред: B3=1.00
16 ред: B4=1.00
17 ред: B5=1.00
18 ред: A1=120.0
19 ред: A2=120.0
20 ред: A3=120.0
21 ред: A4=120.0
```



```
22 ред: D1=180.0
23 ред: D2=0.0
24 ред: D3=0.0
```

Някои команди за програмата:

OPT - Оптимизира се равновесната геометрия на молекулата.

FREQ - Изчисляване на вибрационните честоти, силовите константи и термодинамичните функции на молекулата.

TD - Изчисляване на вертикалните енергии на възбуждане на молекулата с *time-dependent* уравнението на Шрьодингер.

NMR - Изчисляване на ЯМР спектрите на съединението.

Метод на Хартри - Фок

$$\psi^o(x, R) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \cdot & \cdot & \phi_z(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \cdot & \cdot & \phi_z(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_a(n) & \phi_b(n) & \cdot & \cdot & \phi_z(n) \end{vmatrix}$$

Рутаан

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j$$

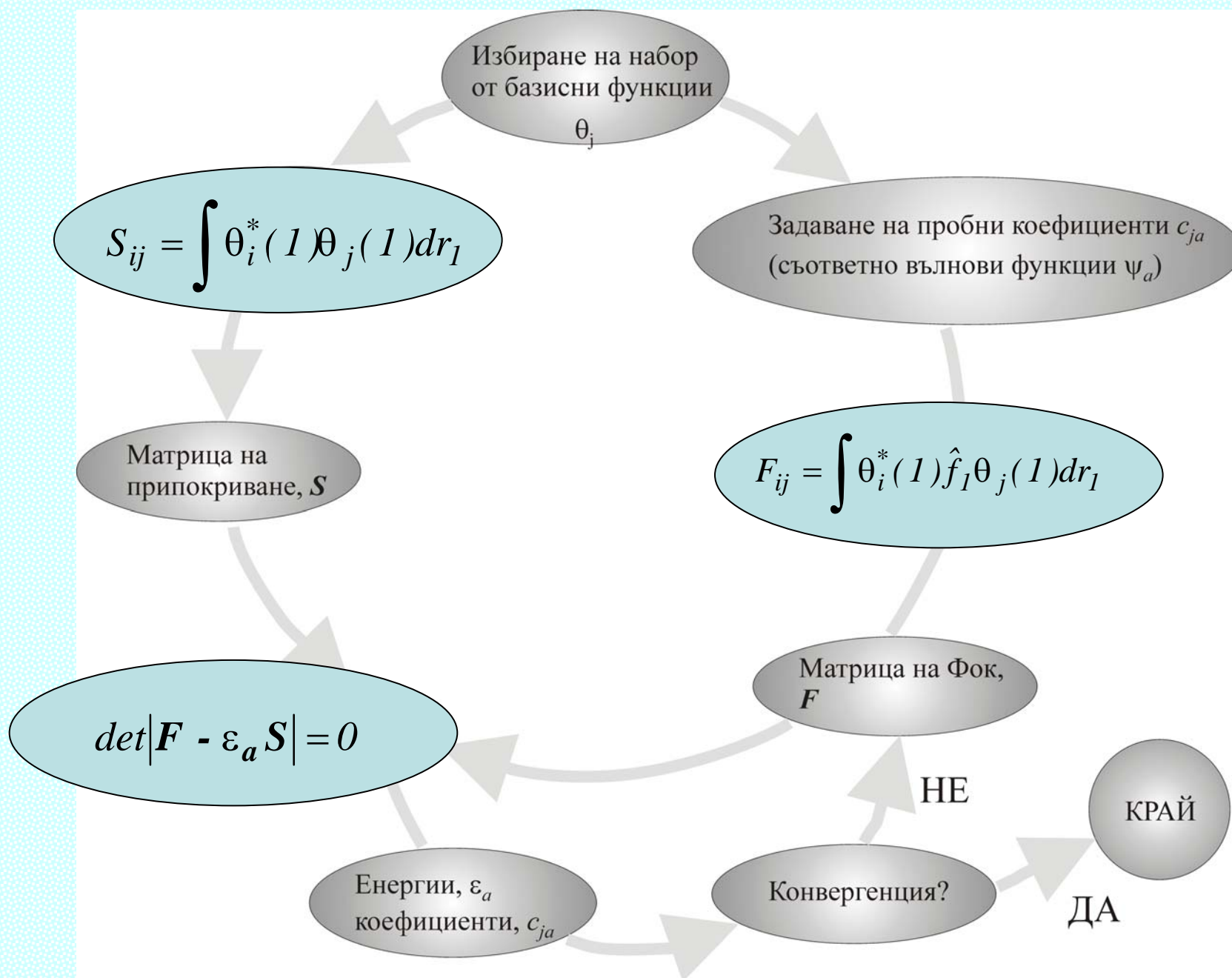
$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja}$$

или

$$F c = S c \varepsilon$$

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) dr_1 \quad F_{ij} = \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) dr_1$$

Итерация



КРАЙ!