

# Квантовохимични методи

## ЛЕКЦИЯ 13

### Нулево диференциално припокриване. Програмен пакет MORAS. Записване на Z-матрици.

reminder: система от N-ядра и n-електрона

$$\hat{H}_T = \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} -$$
$$- \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{h^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2$$

$$\hat{H}_T \Psi = E \Psi \quad E = \frac{\int \Psi \hat{H}_T \Psi^* d\tau}{\int \Psi \Psi^* d\tau}$$

приближение на Борн - Опенхаймер

$$\hat{H} = - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \quad E = \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} + \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi^* d\tau}{\int \Psi \Psi^* d\tau}$$

Вълновата функция  $\Psi$  описва само движението на електроните.

# Квантовохимични методи

**Трудност:** изчисляването на многоцентровите двуелектронни интеграли

$$\int \varphi_A(1)\varphi_B(2)\hat{H}(2)\varphi_C(1)\varphi_D(2)d\tau_1d\tau_2$$

АО на различни центрове

четирицентров двуелектронен интеграл

- три центъра – трицентрови инт-ли
- два центъра – двуцентрови инт-ли
- един център – едноцентрови инт-ли

Опростиране на тези интеграли:

⇒ Резултатът от изчисляването на интегралите не трябва да зависи от локалните координатни системи на атомите.

Това се спазва само за s-АО. За p- и d-АО ъгловите им части се заменят с ъгловата част на s-АО.

⇒ При използване на ЛК от изродени АО на един и същ атом, крайният резултат не трябва да зависи от избора на ЛК.

**Обобщени:** резултатът от изчисленията с тези интеграли не трябва да зависи от (да е инвариантен) ортогонални преобразувания на подобрения базис от АО.

# Квантовохимични методи

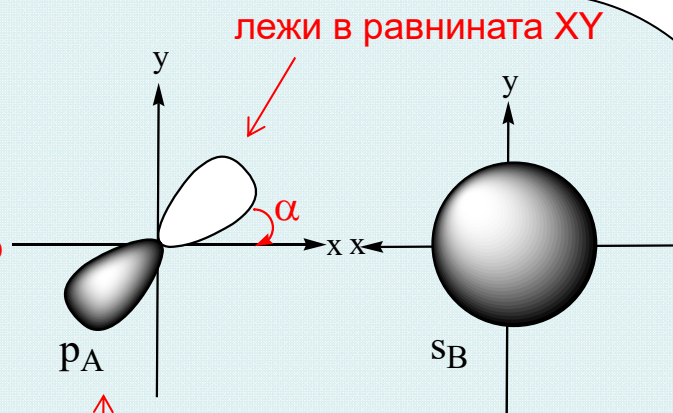
Пример:

$$\varphi_A = \varphi_B = p_A$$

↑  
първият електрон е  
върху  $p_A$ -АО на ядрото  
А

$$\varphi_C = \varphi_D = s_B$$

↑  
вторият електрон е  
върху  $s_B$ -АО на ядрото  
В



$$\int p_A^2(1) \hat{H} s_B^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$p_A = p_x^A \cos \alpha + p_y^A \sin \alpha$$

$$\int (p_x^A \cos \alpha + p_y^A \sin \alpha)^2 \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$= \cos^2 \alpha \int (p_x^A)^2 \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2 + \sin^2 \alpha \int (p_y^A)^2 \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2 +$$

$$+ 2 \sin \alpha \cos \alpha \int p_x^A p_y^A \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2$$

=0, тъй като  $p_x$  и  $p_y$  са  
ортогонални

или

$$\int p_A^2(1) \hat{H} s_B^2(2) d\tau_1 d\tau_2 = \cos^2 \alpha \int (p_x^A)^2 \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2 + \sin^2 \alpha \int (p_y^A)^2 \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2$$

# Квантовохимични методи

За да е изпълнено условието, интегралът да не зависи от ориентацията на координатните оси при ядрото А е необходимо:

$$\int p_A^2 \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2 = \int \left( p_x^A \right)^2 \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2 = \int \left( p_y^A \right)^2 \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2 =$$
$$= \int s_A^2 \hat{H} s_B^2 d\tau_1 d\tau_2$$

← заменят се p-АО с s-АО  
(удовлетворява се  
изискването за  
инвариантност)

**Диференциално припокриване на две функции  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ :** вероятността за намиране на електрон (1) в обема от пространството, определен от произведението:

$$\varphi_A(1)\varphi_B(1)$$

Ако вероятността е нула: **нулево диференциално припокриване (НДП, ZDO)**

**Означение на някои интеграли:**

⇒ Едноелектронен двуцентров интеграл:

$$\beta_{AB} = \int \varphi_A^\mu(1) \hat{H} \varphi_B^\nu(1) d\tau_1$$

или

$$\beta_{AB} = \int \varphi_A^\mu \hat{H} \varphi_B^\nu d\tau_1$$

$\varphi_A^\mu$  и  $\varphi_B^\nu$  - две еднакви ( $\mu=\nu$ ) или различни ( $\mu\neq\nu$ ) по тип АО на двата центъра А и В

# Квантовохимични методи

---

⇒ Едноелектронен едноцентров интеграл:

$$U_{\mu\nu} = \int \varphi_A^\mu(1) \hat{H} \varphi_A^\nu(1) d\tau_1 \quad \text{или} \quad U_{\mu\nu} = \int \varphi_A^\mu \hat{H} \varphi_A^\nu d\tau_1$$

$\varphi_A^\mu$  и  $\varphi_B^\nu$  - две еднакви ( $\mu=\nu$ ) или различни ( $\mu\neq\nu$ ) по тип АО на един център А

⇒ Двухелектронен едноцентров интеграл:

$$\gamma_{AA} = \int \varphi_A^\mu(1) \varphi_A^\nu(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_A^\lambda(1) \varphi_A^\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2$$

всички АО са при един и същ център А

⇒ Двухелектронен двухцентров интеграл:

$$\gamma_{AB} = \int \varphi_A^\mu(1) \varphi_B^\nu(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_A^\lambda(1) \varphi_B^\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$\varphi_A^\mu$  и  $\varphi_B^\nu$  - две АО на двата центъра А и В

⇒ Двухелектронен двухцентров интеграл:

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_A^\mu \varphi_B^\nu d\tau_1$$

$\varphi_A^\mu$  и  $\varphi_B^\nu$  - две АО задължително при два центъра А и В

# Квантовохимични методи

Пълно пренебрегване на диференциалното припокриване  
ППДП, CNDO – complete neglect of differential overlap

Приближения при CNDO: 1) НДП                      2) замяна на всички АО с s-АО

Матрични елементи в матрицата на Хартри – Фок в ППДП.

Извъндиагонални:

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} \cdot S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}$$

Диагонални (за център A):

$$F_{\mu\mu}^A = U_{\mu\mu} \cdot S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + P_{AA} \gamma_{AA} + \sum_{A \neq B} (P_{BB} - Z_A) \gamma_{AB}$$

заселености

заряд на  
ядрото A

Сумирането се  
извършва по всички  
атоми освен A.

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad - \text{сума от произведенията на коефициентите пред АО } \mu \text{ и } \nu$$

$$P_{\mu\mu} \quad - \text{сума от произведенията на коефициентите пред АО } \mu \text{ и } \mu$$

$$P_{AA} \quad - \text{сума от произведения на коефициентите пред всички АО на центъра A}$$

# Квантовохимични методи

Изчисляването на  $F_{\mu\mu}$  и  $F_{\mu\nu}$  не може да стане без заселеностите  $P$ .

На първия етап (първа итерация) се приема  $P_{\mu\mu}=1$  и  $P_{\mu\nu}=0$ .

ППДП – итеративен метод

Продължава, докато разликата в  $P$ , изчислена в два последователни етапа да е малка (предварително зададена стойност).

Проблем при метода ППДП: намиране на подходящи стойности за  $\beta$ ,  $U$  и  $\gamma$

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_A - \frac{1}{2})\gamma_{AA}$$

йонизационна енергия от  $\mu$ -тата АО

електронно сродство за  $\mu$ -тата АО

отчита електронното отблъскване на два електрона върху s-АО на А

## Енергии на йонизация и сродство към електрона (eV)

	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$\frac{1}{2}(I_s - A_s)$	7.176	3.105	5.946	9.594	14.051	19.316	25.390	32.272
$\frac{1}{2}(I_p - A_p)$	-	1.258	2.563	4.001	5.572	7.275	9.111	11.080

# Квантовохимични методи

## Параметри на ПДП (eV)

	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-U_{ss}$	13.595	4.999	15.540	30.370	50.690	70.090	101.310	129.540
$-U_{pp}$	-	3.673	12.280	24.700	41.530	57.850	84.280	108.930
$\gamma_{AA}$	12.848	3.458	5.953	8.050	10.330	11.310	13.910	15.230

Изчисляване на  $\beta_{AB}$  за извъндиагоналните елементи  $F_{\mu\nu}$ :

$$\beta_{AB} = \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B)$$

↑                    ↑  
едноцентрови интеграл за двата центъра

$\beta_A$  – отчита привличането на електрон към ядрото A

## Едноцентрови интеграл $\beta_A$ в ПДП (eV)

	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\beta_A$	9	9	13	17	21	25	31	39

Интегралите на припокриване се изчисляват с помощта на Слейтърови АО.

Изчисляване на  $\gamma_{AB}$  за извъндиагоналните елементи  $F_{\mu\nu}$ :

$\gamma_{AB}$  - двуцентрови  
двуелектронни  
интеграл на  
междуелектронно  
отблъскване.

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{(R + a_{AB})}$$

↓                    ↘  
междуйдрено разстояние A-B

където  $a_{AB} = \frac{1}{2} (\gamma_{AA} + \gamma_{BB})$

формула на Матага - Нишимото



# Квантовохимични методи

Варианти на метода ППДП:

ППДП/1

ППДП/2

ППДП/s

Различават се по параметрите, които използват за изчисленията

Добри резултати за: енергии на свързване и орбитални енергии

Добри резултати за: електронни спектри на орг. с-я

Лоши резултати за: междуядрени разстояния (по-къси от експерименталните)

**Междинно пренебрегване на диференциалното припокриване**

МПДП, INDO – intermediate neglect of differential overlap

Интегралите на междуелектронно отблъскване при един атом (едноцентрови двуелектронни кулонови и обменни) са:

$$\int s(1)s(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)s(1)s(2)d\tau_1d\tau_2 = \int s(1)p_x(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)s(1)p_x(2)d\tau_1d\tau_2 = F_0$$

$$\int s(1)p_x(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)p_x(1)s(2)d\tau_1d\tau_2 = G_1$$

кулонов и-л

# Квантовохимични методи

обменен и-л  $\rightarrow \int p_x(1)p_x(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)p_y(1)p_y(2)d\tau_1d\tau_2 = 3F_2$

кулонови и-ли  $\rightarrow \int p_x(1)p_x(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)p_x(1)p_x(2)d\tau_1d\tau_2 = F_0 + 4F_2$

$\rightarrow \int p_x(1)p_y(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)p_x(1)p_y(2)d\tau_1d\tau_2 = F_0 - 2F_2$

⋮

$F_0, F_2$  и  $G_1$  – параметри на Слейтър - Кондън

$G_1$  – отчита електронното отблъскване, когато  $e_1$  е върху s-АО, а  $e_2$  върху p-АО

$F_0$  и  $F_2$  – отчита електронното отблъскване, когато  $e_1$  и  $e_2$  са върху p-АО

Параметри на междуелектронно отблъскване (на Слейтър – Кондън) (eV)

	Li	Be	B	C	N	O	F
$F_0$	6.42	9.63	12.84	16.06	19.27	22.43	25.69
$F_2$	1.35	2.41	3.53	4.70	5.93	7.21	8.55
$G_1$	2.49	3.81	5.39	7.25	9.37	11.75	14.41

# Квантовохимични методи

---

## Модел на Остин (AM1)

Във функцията ядро-ядро се вмъкнат Гаусови функции. Отблъскването ядро-ядро в AM1 метода се изразява със следното уравнение:

$$V_{nn}(A, B) = V_{nn}^{MINDO}(A, B) + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \left( \sum_k a_{kA} e^{-b_{kA}(R_{AB} - c_{kA})} + \right. \\ \left. \times \left( \sum_k a_{kA} e^{-b_{kA}(R_{AB} - c_{kA})^2} + \sum_k a_{kB} e^{-b_{kB}(R_{AB} - c_{kB})^2} \right) \right)$$

Методът AM1 е параметризиран за елементите H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, I и Hg.

Някои по-важни подобрения и ограничения на AM1 модела са:

- Моделът AM1 предсказва сравнително коректни стойности за водородните връзки, но геометрията на оптимизираните с него молекули се различава съществено от експерименталната.
- Енергетичните бариери на реакциите са по-коректни в сравнение с метода МПДП.
- Алкиловите групи са доста стабилни. Стабилизирането им е средно с по  $\sim 2$  kJ mol<sup>-1</sup> за една метиленова група.
- Предсказва ниска стабилност на нитросъединенията.

# Квантовохимични методи

---

## Z-матрица за програмния пакет MORAS

AM1 PRECISE

Geometry optimization of trans-diimine

**(допълнителен коментар или празен ред)**

H										
N	1.0	1						1		
N	1.2	1	120.0	1				2	1	
H	1.0	1	120.0	1	180.0	1	3	2	1	

