

Ab initio методи:

Метод на Хартри-Фок

и

Функционал на електронната плътност

Моделиране на макроскопичните свойства и динамиката на молекулни системи



n – електрона и N – атомни ядра

Не стационарно уравнение на Шрьодингер

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N) = \widehat{H} \Psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$$

Не е възможно да бъде намерено точно решение!..

Приближение на Борн – Опенхаймер



$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3 \dots \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_{nu}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3 \dots \vec{R}_N) \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$$

Уравнение на Щрьодингер за електроните:

$$H_{el} \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, R) = E \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, R)$$

$$m_e \ll m_p$$

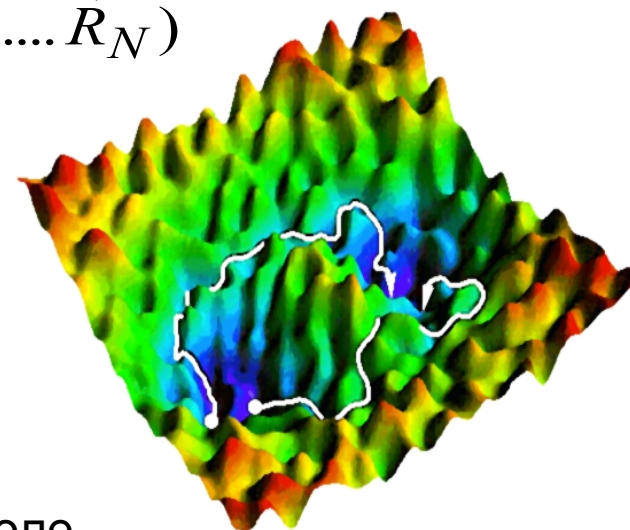
$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{R_I r_i} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Уравнение на Щрьодингер за атомните

ядрa: $H_{nu} \Psi_{nu}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3 \dots \vec{R}_N) = E_{tot} \Psi_{nu}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3 \dots \vec{R}_N)$

$$H_{nu} = -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E(R) + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$$

$$R = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N) \longrightarrow E(R)$$



Повърхнина на потенциалната енергия

- Емпирична параметризация – МД базирана на силово поле

$$E(R) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

- Л. Литов

Приближение на Хартри-Фок



$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \left| \left| \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \phi_3(\vec{r}_3) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \right| \right|$$

Слейтърова детерминанта $\phi_i(\vec{r}, s) = \varphi_i(\vec{r}) \sigma_i(s)$

$$\phi_i(\vec{r}, s) = \varphi(\vec{r}) \sigma(s) \xrightarrow{H_{el} \text{ не действа на } \sigma}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_I V(\vec{R}_I - \vec{r}_i) \right] \varphi_\lambda(\vec{r}_i) + \left[\sum_\mu \int \varphi_\mu^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_\mu(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \varphi_\lambda(\vec{r}_i) -$$

$$\sum_\mu \left[\int \varphi_\mu^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_\lambda(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \varphi_\mu(\vec{r}_i) = \varepsilon \varphi_\lambda(\vec{r}_i)$$

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i)$$

F – Оператор на Фок

J – Кулонов оператор

K – обменен оператор

$$\hat{F} \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$$

Уравнение на Фок

Метод на Хартри-Фок



$$\hat{F} \sum_q C_{pq} \chi_q = \varepsilon \sum_q C_{pq} \chi_q \quad \chi_k - \text{базисни функции}$$

(не е задължително да е ортогонален)

$$FC_k = \varepsilon_k SC_k \quad F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle, \quad S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

$$F_{pq} = \langle \chi_p | -\frac{1}{2} \Delta - \sum_n \frac{Z_n}{|R_n - \mathbf{r}|} | \chi_q \rangle + \sum_{r,s} P_{rs} \left(2 \langle \chi_p \chi_r | \frac{1}{r_{12}} | \chi_q \chi_s \rangle - \langle \chi_p \chi_r | \frac{1}{r_{12}} | \chi_s \chi_q \rangle \right)$$

Унитарно преобразование $V^+ S V = I \quad P_{rs} = \sum_k C_{rk}^* C_{sk}$ **Матрица на плътността**

$$FC = \varepsilon S C \rightarrow H' C' = \varepsilon C' \quad C' = V^{-1} C, \quad H' = V^+ H V$$

Намиране за собствени вектори и собствени стойности

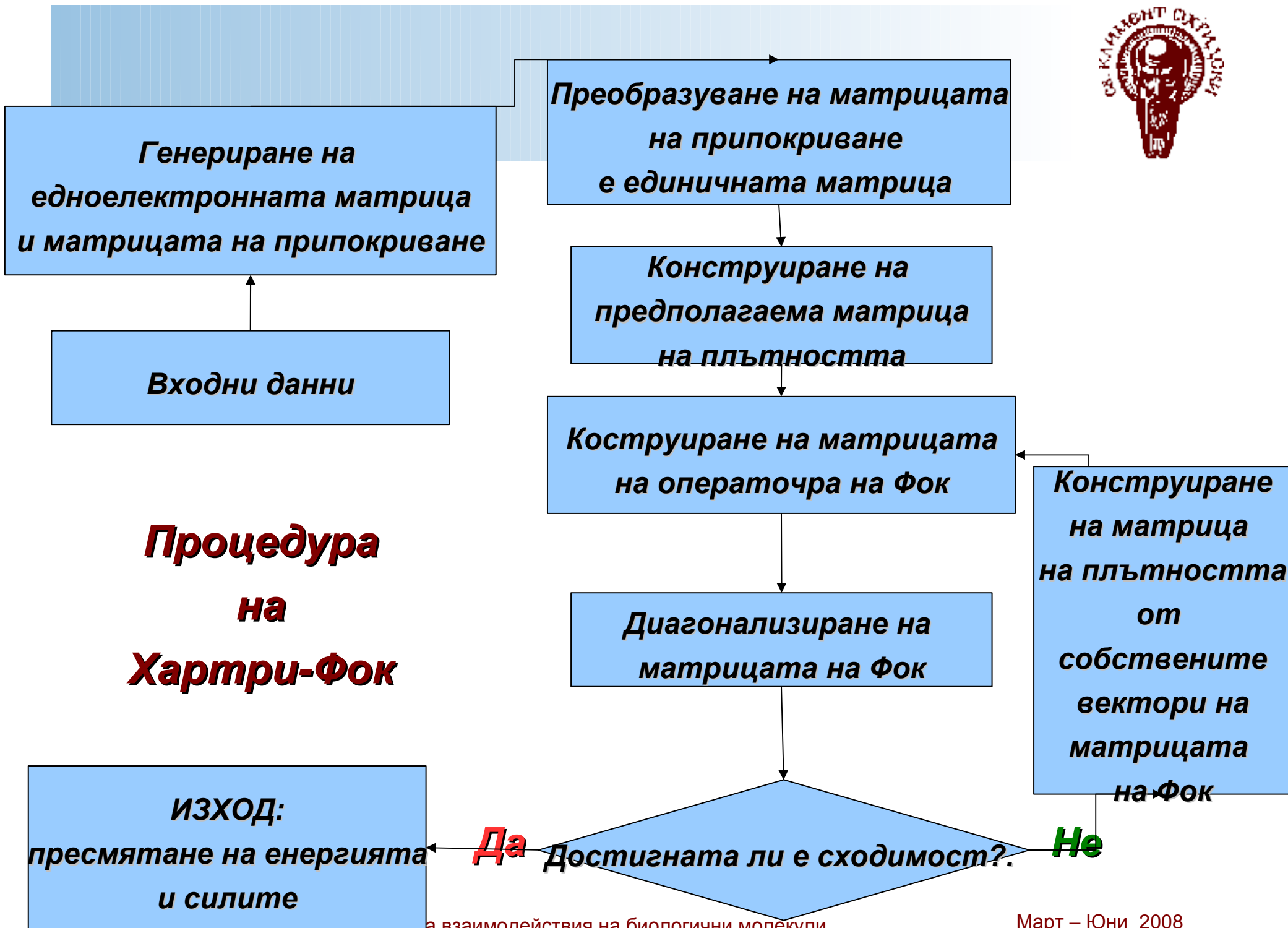
Уравненията са не линейни относно Ψ_k

Алгоритъмът е много бавен — N^4 операции

N — броя на базисните функции



Процедура на Хартри-Фок



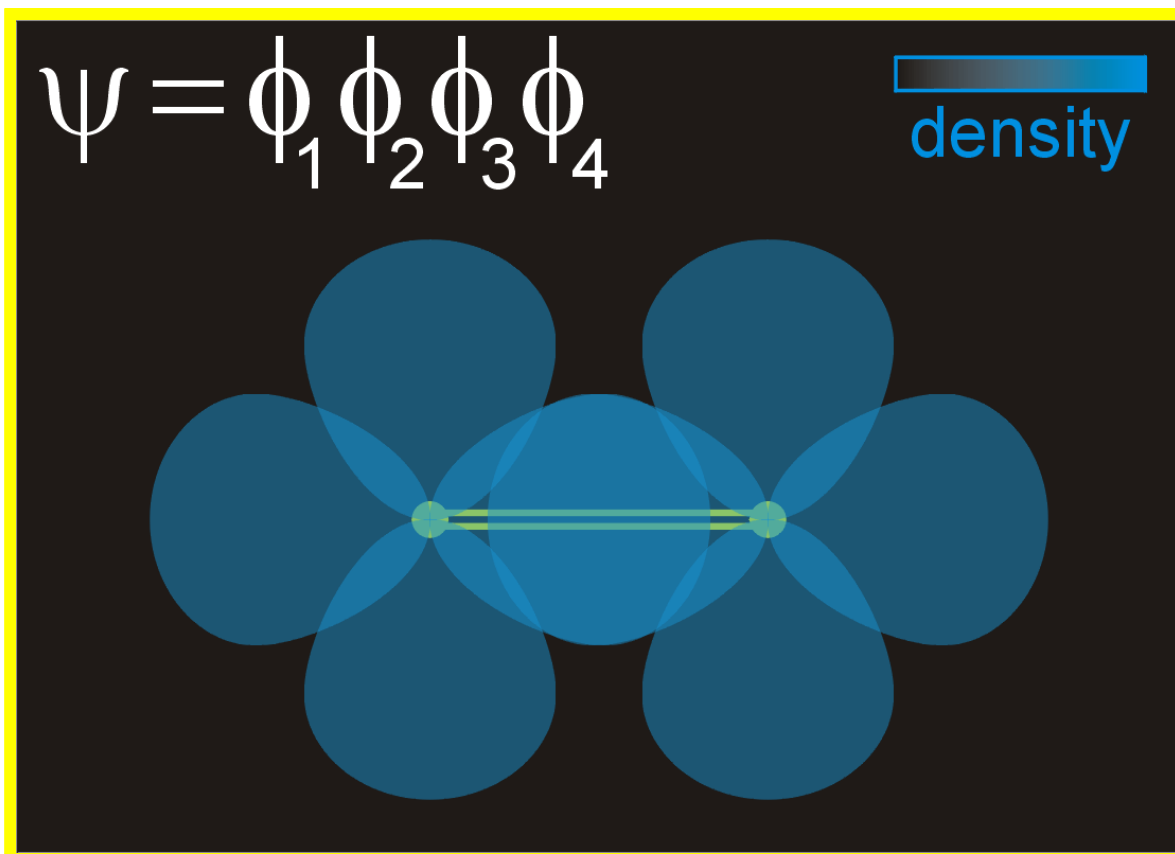
molecular quantum mechanics



- Hartree approximation

- illustration of mean-field approach

electronic structure of O_2 ; atom conf.: $(1s^2 2s^2 2p_x^2) 2p_y^1 2p_z^1$



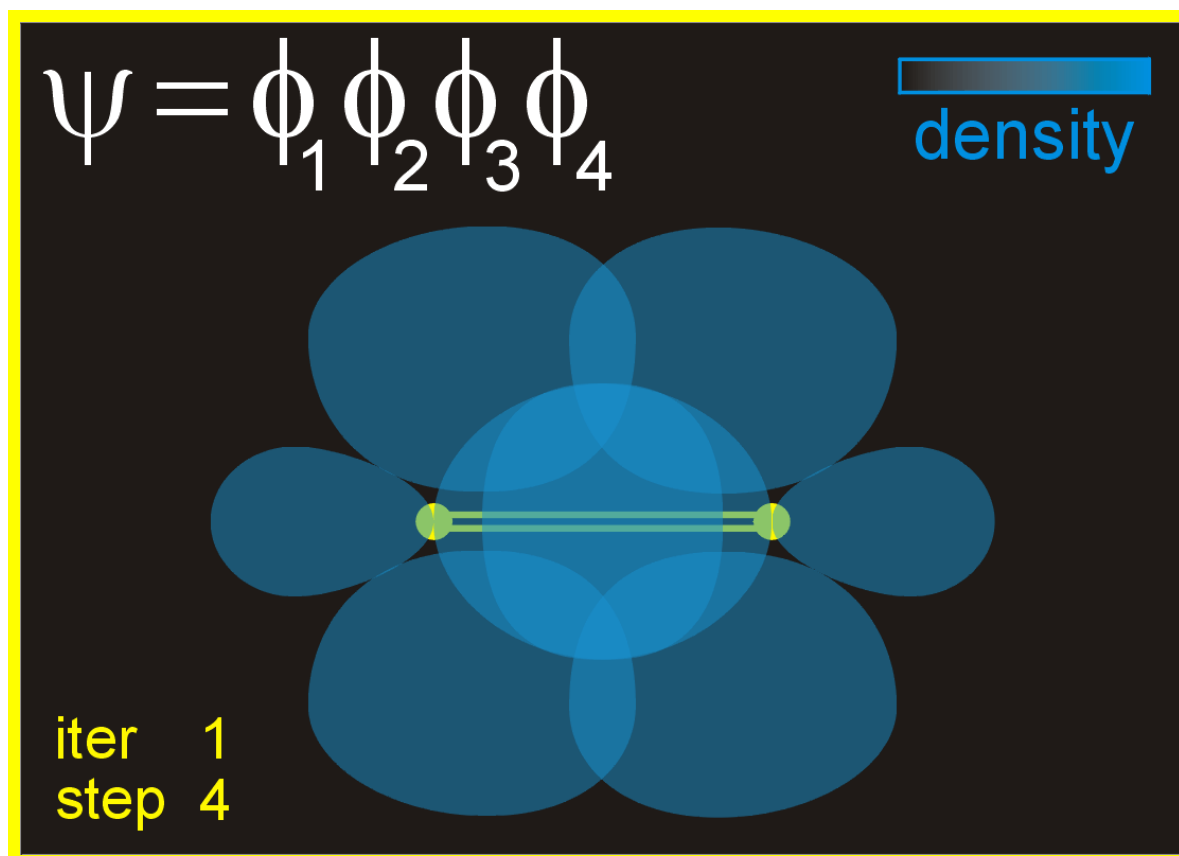
molecular quantum mechanics



- Hartree approximation

- illustration of mean-field approach

electronic structure of O_2 ; atom conf.: $(1s^2 2s^2 2p_x^2) 2p_y^1 2p_z^1$



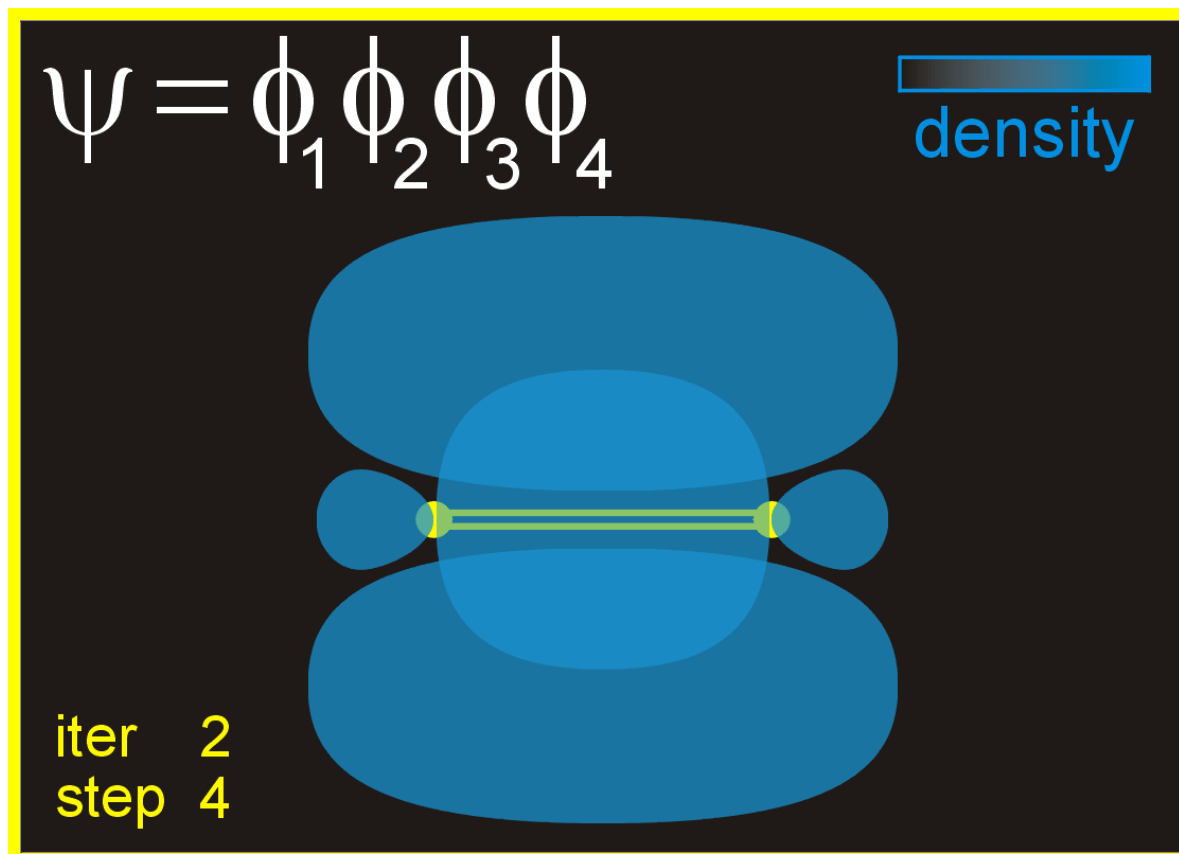
molecular quantum mechanics



- Hartree approximation

- illustration of mean-field approach

electronic structure of O_2 ; atom conf.: $(1s^2 2s^2 2p_x^2) 2p_y^1 2p_z^1$



Теория на функционала на плътността (DFT)



$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) \longrightarrow \rho(\vec{r}) \text{ **електронна**}$$

Hohenberg and Kohn (1964):

Енергията на **основното състояние** на система намираща се във външно поле $V_{ext}(\mathbf{r})$ е **еднозначен функционал на електронната плътност** $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_m^{\text{occup}} |\psi_m(\vec{r})|^2$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

$$E = E[\rho(\vec{r})]$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + V_{ex}[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Оператор на **Hohenberg and Kohn**



Самосъгласувана процедура

Функционал на енергията за N частици

$$E[\Psi'(\vec{r})] = \langle \Psi'(\vec{r}) | T | \Psi'(\vec{r}) \rangle + \langle \Psi'(\vec{r}) | U_{ee} | \Psi'(\vec{r}) \rangle + \langle \Psi'(\vec{r}) | V_{ex} | \Psi'(\vec{r}) \rangle$$

Нека има минимум за $\Psi' = \Psi$

$$E[\Psi'(\vec{r})] = F_{HK}[\rho'(\vec{r})] + \int \rho'(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) > E[\Psi(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r})$$

Ако чрез интегрирането на която да е електронна плътност може да се получи **определеното количеството електрони в системата**, то **пълната енергия с тази електронна плътност ще бъде не по-малка от енергията на основното състояние на системата.**

Самосъгласувани уравнения на Кон-Шам



$$\delta \left(E[\rho(\vec{r})] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right) = 0$$

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{\text{ex}}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Лагранжев множител

(има смисъл на химичен потенциал)

За нехваимодействащи си
електрони

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{\text{ex}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Точно решение за енергията

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{ex}}(\vec{r}) \right) \psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \psi_m(\vec{r})$$

$$E = \sum_m^{\text{occup}} \varepsilon_m; \quad \rho(\vec{r}) = \sum_m^{\text{occup}} |\psi_m(\vec{r})|^2$$

Самосъгласувани уравнения на



Кон-Шам

За система от взаимодействащи си електрони

$$F_{\text{НС}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{Н}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ХС}}[\rho(\vec{r})]$$

$$E_{\text{Н}}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$

Функционал на Хартри
взаимодействия между електроните

$$E_{\text{ХС}}[\rho(\vec{r})]$$

Обменно-корелационно взаимодействие

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{\text{ex}}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{\text{ХС}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{\text{eff}}(\vec{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ex}}(\vec{r}) + V_{\text{ХС}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

Уравнение на Kohn-Sham



$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_m(\mathbf{r}) = \varepsilon_m \psi_m(\mathbf{r})$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'.$$

Теория на функционала на плътността



(DFT) - 2

Функционал на енергията

$$E[\rho] = \sum_m^{\text{occup}} \varepsilon_m - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \int V_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

След отчитане на спина

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}, \sigma) \right] \psi_m^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_m^\sigma \psi_m^\sigma(\mathbf{r})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow(\mathbf{r}) \quad \sigma(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r}) \quad \sigma = \uparrow, \downarrow$$

DFT – 3



обменно-корелационна част

Local density approximation (LDA) **Хомогенен електронен газ**

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = V_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \nabla(\nabla \rho(\mathbf{r})), \dots]$$

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

Един електрон

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = C \times \rho(\mathbf{r})^{1/3}(\mathbf{r}) \quad C = -3/4(3/\pi)^{1/3}$$

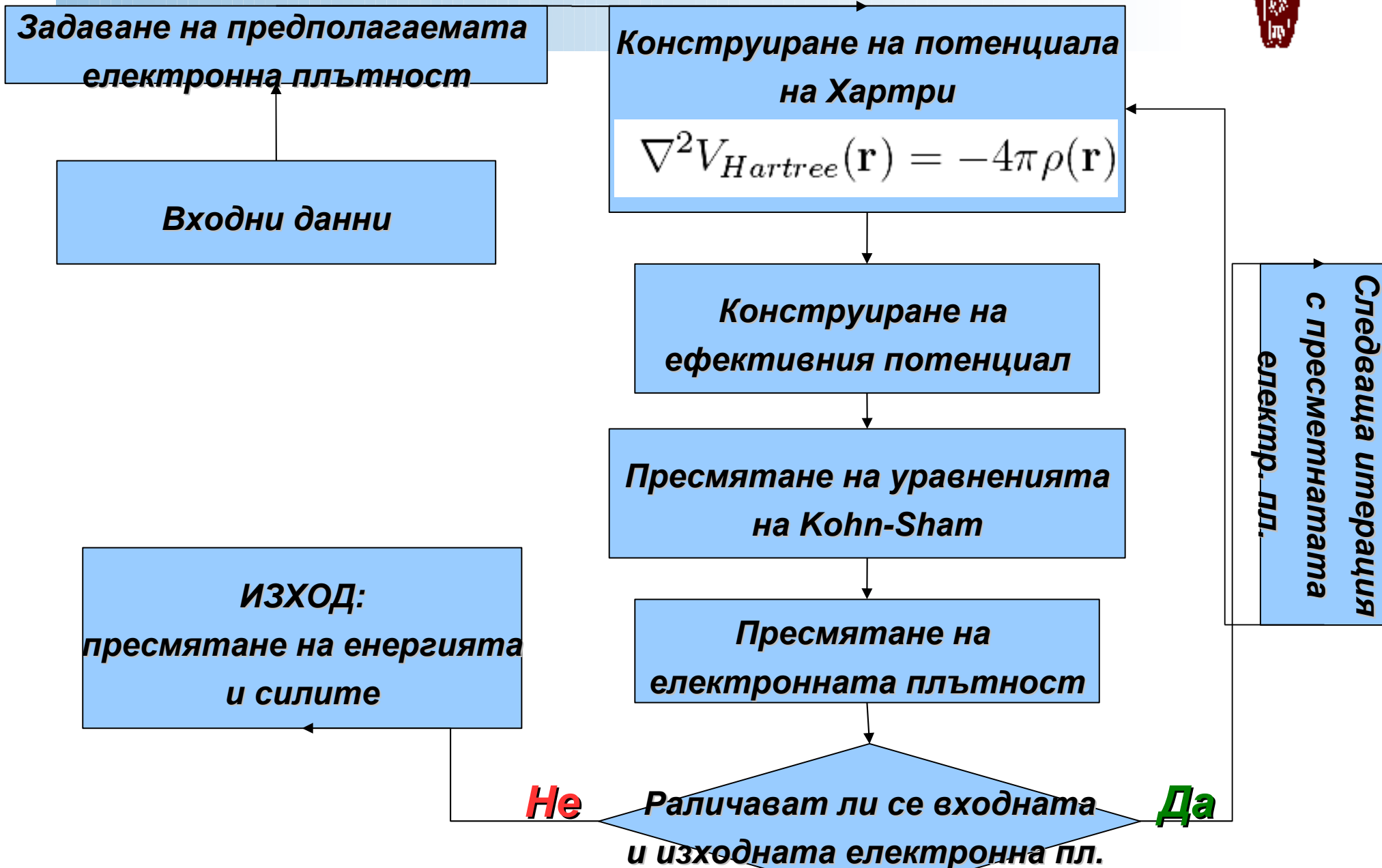
При отчитане на спина

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = C_1 \times \int [\rho_{\uparrow}^{4/3} + \rho_{\downarrow}^{4/3}] d\mathbf{r} \quad C_1 = -3/2(3/4\pi)$$

Generalized Gradient Approximation (GGA)

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d\vec{r}$$

DTF - алгоритъм



Квантова молекулна динамика



Решаване на уравнението на

Шрьодингер за електроните

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

Изчислителни техники

Хартри-Фок

DFT

полуемпирични методи

Сили действащи на атомните ядра

$$\vec{F}_N = -\vec{\nabla}_{R_N} \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle$$

Много добро описание:

- ✓ **Формиране и разпадане на химични връзки**
- ✓ **Възбудени състояния**
- ✓ **Описание на преходите между електронните състояния**

**Консумира обромни
компютърни
мощности и време
за изчисление.
Твърде тежка за
описание на големи
системи!**