

Бутырская Е. В.

**S**  
«СОЛОН»

# Компьютерная химия: основы теории и работа с программами **Gaussian** и **GaussView**

Впервые в отечественной литературе:

- Работа в **Gaussian** и **GaussView** с примерами
- Теория и практика моделирования химических структур
- Расчет свойств атомно-молекулярных систем методами квантовой химии

Оценка «Отлично»!

Библиотека студента

ISBN 5-91359-095-4



9 785913 590954

УДК 004  
ББК 32.97  
Б 93

**Е. В. Бутырская**  
**Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView.** — М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. — 224 с.: ил. — (Серия «Библиотека студентов»).

**ISBN 978-5-91359-095-4**

Монография является первым в отечественной литературе руководством по работе с программными комплексами Gaussian и Gaussview. Рассмотрены теоретические основы методов квантовой химии. Кратко описаны неэмпирические и полуэмпирические методы решения электронного уравнения Шредингера, системы базисных функций, методы расчета термодинамических свойств системы, модели сольватации, теория ядерного магнитного резонанса, методы молекулярной механики и молекулярной динамики. Приведено большое число примеров расчета структуры и свойств молекул и анализа полученных результатов с использованием указанных программ.

Предназначена для студентов, аспирантов и научных работников химических, физических и биологических специальностей вузов.

#### КНИГА — ПОЧТОЙ

Книги издательства «СОЛОН-ПРЕСС» можно заказать наложенным платежом (оплата при получении) по фиксированной цене. Заказ оформляется одним из трех способов:

1. Послать открытку или письмо по адресу: 123001, Москва, а/я 82.
2. Оформить заказ можно на сайте [www.solon-press.ru](http://www.solon-press.ru) в разделе «Книга — почтой».
3. Заказать по тел. (499) 254-44-10, 252-36-96.

**Бесплатно** высылается каталог издательства по почте. Для этого присылайте конвертс маркой по адресу, указанному в п. 1.

При оформлении заказа следует правильно и полностью указать адрес, по которому должны быть высланы книги, а также фамилию, имя и отчество получателя.

Желательно указать дополнительно свой телефон и адрес электронной почты.

Через Интернет Вы можете в любое время получить свежий каталог издательства «СОЛОН-ПРЕСС», считав его с адреса [www.solon-press.ru/kat.doc](http://www.solon-press.ru/kat.doc).

Интернет-магазин размещен на сайте [www.solon-press.ru](http://www.solon-press.ru).

Сайт издательства «СОЛОН-ПРЕСС»:  
Тел.: (499) 254-44-10, (499) 795-7326  
[www.solon-press.ru](http://www.solon-press.ru) e-mail: [avtor@coba.ru](mailto:avtor@coba.ru)

**ISBN 978-5-91359-095-4**

© Е. В. Бутырская, 2011  
© Обложка «СОЛОН-ПРЕСС», 2011

# ГЛАВА I. Теоретические основы вычислительных методов квантовой химии

## 1.1 Разделение электронного и ядерного движений в молекулах

Движение в молекулах является более сложным, чем движение в атомах. В молекулах имеются 3 вида движения: электроны движутся вокруг ядер, ядра колеблются около положения равновесия, молекула как целое может вращаться вокруг некоторой оси. На первом этапе рассматривается движение молекулы в системе координат, жестко связанной с молекулой, т.е. вращающейся вместе с молекулой, начало этой системы координат находится в центре масс молекулы, эта система координат называется *молекулярной* системой координат. В этой системе координат отсутствует вращательное движение и движение центра масс молекулы, имеются только электронное и колебательное движения. Положение молекулярной системы координат относительно внешней неподвижной системы координат задается шестью координатами, три из которых характеризуют положение центра масс молекулы и еще три угла Эйлера характеризуют вращение молекулы как целого относительно лабораторной системы. Поэтому конфигурация нелинейной многоатомной молекулы, состоящей из  $M$  ядер, в молекулярной системе координат определяется  $K = 3M - 6$  независимыми координатами, линейные и двухатомные молекулы имеют две вращательные степени свободы, для них  $K = 3M - 5$ . Стационарное уравнение Шредингера, определяющее состояние молекулы в молекулярной системе, имеет вид:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, R) = E \Psi(\vec{r}, R), \quad (1.1.1)$$

$\vec{r} = \{ \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N \}$  - координаты электронов,  $N$  - число электронов,

$R = \{ R_1, R_2, \dots, R_K \}$  - координаты, определяющие конфигурацию ядер в молекулярной системе,  $K = 3M - 6$  для нелинейной многоатомной молекулы,  $K = 3M - 5$  для двухатомных и линейных многоатомных молекул,  $M$  - число ядер.

Оператор Гамильтона молекулы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_r + \hat{V}(\vec{r}, R) = \hat{T}_R + \hat{H}_e, \quad (1.1.1)$$

где  $\hat{T}_R$  - оператор кинетической энергии ядер,

$\hat{T}_r$  - оператор кинетической энергии электронов,

$\hat{V}(\vec{r}, R)$  - оператор потенциальной энергии взаимодействия между всеми частицами.

Оператор

$$\hat{H}_e = \hat{H} - \hat{T}_R = \hat{T}_r + \hat{V}(\vec{r}, R), \quad (1.1.3)$$

содержащий дифференцирование только по электронным координатам, называется электронным гамильтонианом.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_r + \hat{V}(\vec{r}, R) = \hat{T}_r + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{e\alpha} + \hat{V}_{\alpha\beta}, \quad (1.1.4)$$

$V_{ee}$  - описывает кулоновское взаимодействие электронов

$\hat{V}_{e\alpha}$  - описывает кулоновское взаимодействие ядер и электронов

$\hat{V}_{\alpha\beta}$  – описывает кулоновское взаимодействие ядер

Несмотря на то, что гамильтониан называется электронным, в него включены все нерелятивистские виды взаимодействий, которые имеют место в молекуле, это гамильтониан молекулы с фиксированной конфигурацией ядер. Приближение Борна-Оппенгеймера решения уравнения (1.1.1) основывается на предположении, что оператором кинетической энергии ядер на первом этапе можно пренебречь. На первом этапе решается уравнение Шредингера с электронным Гамильтонианом

$$\hat{H}_e \varphi_{en}(\vec{r}, R) = \varepsilon_n(R) \varphi_{en}(\vec{r}, R). \quad (1.1.5)$$

Функции  $\varphi_{en}(\vec{r}, R)$  называются электронными волновыми функциями,  $\varepsilon_n(R)$  - электронной энергией, она зависит от координат ядер как от параметров,  $n$  - электронное квантовое число, нумерующее электронные уровни энергии. Хотя  $\varepsilon_n(R)$  называется электронной энергией, в нее входят все виды энергии молекулы кроме кинетической энергии ядер. В случае двухатомной молекулы число ядер  $M=2$ , электронная энергия зависит от одной переменной  $R$  – межъядерного расстояния. Зависимость электронной энергии двухатомной молекулы от межъядерного расстояния для устойчивого состояния представлена на Рис.1.1.1.

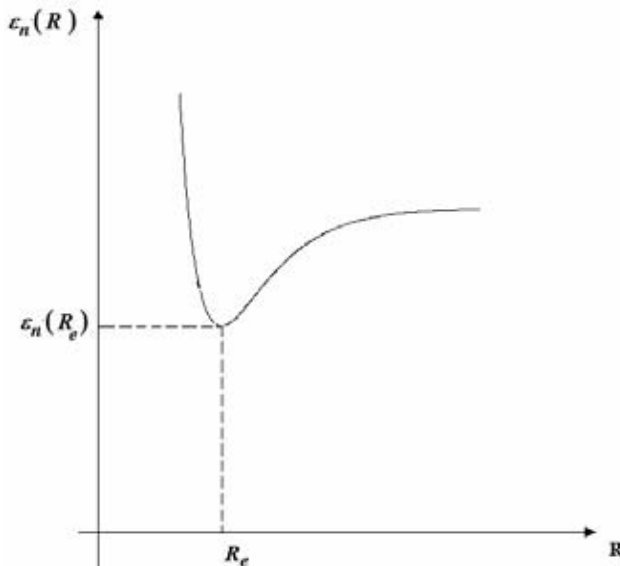


Рис. 1.1. 1 Зависимость электронной энергии двухатомной молекулы от межъядерного расстояния для случая устойчивой молекулы

Проанализируем зависимость  $\varepsilon_n(R)$ , представленную на Рис. 1.1.1. При стремлении  $R$  к бесконечности молекула превращается в два атома, поэтому при больших  $R$  значение  $\varepsilon_n(R) = const$ , равно сумме энергий атомов, на которые распадается молекула. При стремлении  $R$  к нулю значение  $\varepsilon_n(R) \rightarrow \infty$  вследствие роста энергии отталкивания ядер. Устойчивая молекула будет существовать лишь в том случае, если имеется межъядерное расстояние  $R=R_e$ , при котором электронная энергия имеет минимум, это расстояние является равновесным межъядерным расстоянием. Зависимость электронной энергии от расстояния между ядрами различна для каждого электронного состояния, т.е. вид функций  $\varepsilon_n(R)$  различен для разных  $n$ . Значение  $\varepsilon_n(R_e)$  называется чисто электронной энергией. Это название обусловлено тем, что при  $R=R_e$  колебания отсутствуют. Уровень энергии  $E_{элн} = \varepsilon_n(R_e)$  называется чисто электронным. Электронную энергию  $\varepsilon_n(R)$  можно представить в виде суммы:

$$\varepsilon_n(R) = \varepsilon_n(R_e) + U_n(R) = E_{элн} + U_n(R), \quad (1.1.6)$$

$U_n(R)$  представляет собой разность

$$U_n(R) = \varepsilon_n(R) - \varepsilon_n(R_e) = \varepsilon_n(R) - E_{элн},$$

Что останется, если из энергии молекулы  $\varepsilon_n(R)$ , включающей в себя все виды энергии молекулы кроме кинетической энергии ядер, вычесть чисто электронную энергию? Останется то, что относится к ядрам, а поскольку в  $\varepsilon_n(R)$  не включается только кинетическая энергия ядер, то остаток, относящийся к ядерной подсистеме, представляет собой энергию взаимодействия ядер с потенциальным полем, в котором они движутся, это поле создается всеми частицами системы. Поэтому  $U_n(R)$  является потенциальной энергией для подсистемы ядер. Для неустойчивых состояний зависимость  $\varepsilon_n(R)$  имеет вид кривой без минимума, убывающей с ростом  $R$ . В таких состояниях с увеличением межъядерного расстояния электронная энергия уменьшается, вследствие чего происходит самопроизвольный распад молекулы.

Набор электронных волновых функций  $\varphi_{en}(\vec{r}, R)$  образует полную систему функций. Молекулярную волновую функцию (1.1.1) можно разложить по этому базису, коэффициенты разложения в общем случае, зависят от  $R$ :

$$\Psi(\vec{r}, R) = \sum_n \Phi_n(R) \varphi_{en}(\vec{r}, R).$$

Подстановкой этой функции в уравнение (1.1.1) можно показать, что если переходами между электронными состояниями под влиянием оператора  $\hat{T}_R$  можно пренебречь, то функции  $\Phi_n(R) \equiv \Phi_{nv}(R)$  должны удовлетворять уравнению

$$(\hat{T}_R + U_n(R)) \Phi_{nv}(R) = \varepsilon_{nv} \Phi_{nv}(R), \quad (1.1.7)$$

которое с учетом смысла функции  $U_n(R)$  представляет собой ничто иное, как уравнение Шредингера для колебаний ядер, при этом энергия  $U_n(R)$  взаимодействия ядер с потенциальным полем, в котором они движутся, получается из решения электронной задачи,  $\nu$  - колебательное квантовое число, нумерующее колебательные уровни энергии в электронном состоянии  $n$ . Для двухатомных молекул  $U_n(R)$  называется потенциальной кривой, для многоатомных – поверхностью потенциальной энергии.

Как следует из вида (1.1.7)  $\Phi_{nv}(R)$  есть ничто иное, как колебательная волновая функция.

Решив (1.1.7), мы получим для данного электронного состояния  $n$ , набор колебательных уровней энергии  $\varepsilon_{nv}$ :

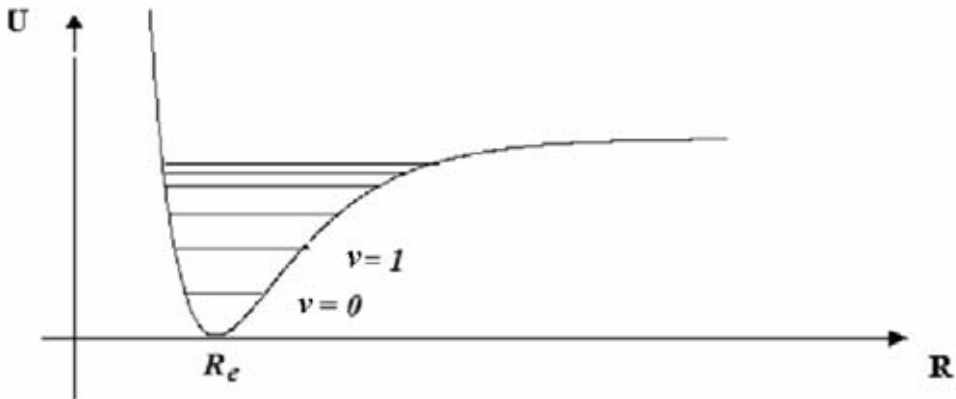


Рис. 1.1.2 Колебательная структура устойчивого электронного состояния для случая двухатомной молекулы

Таким образом, в молекулярной системе координат схема электронно-колебательных уровней устойчивых состояний двухатомной молекулы имеет вид:

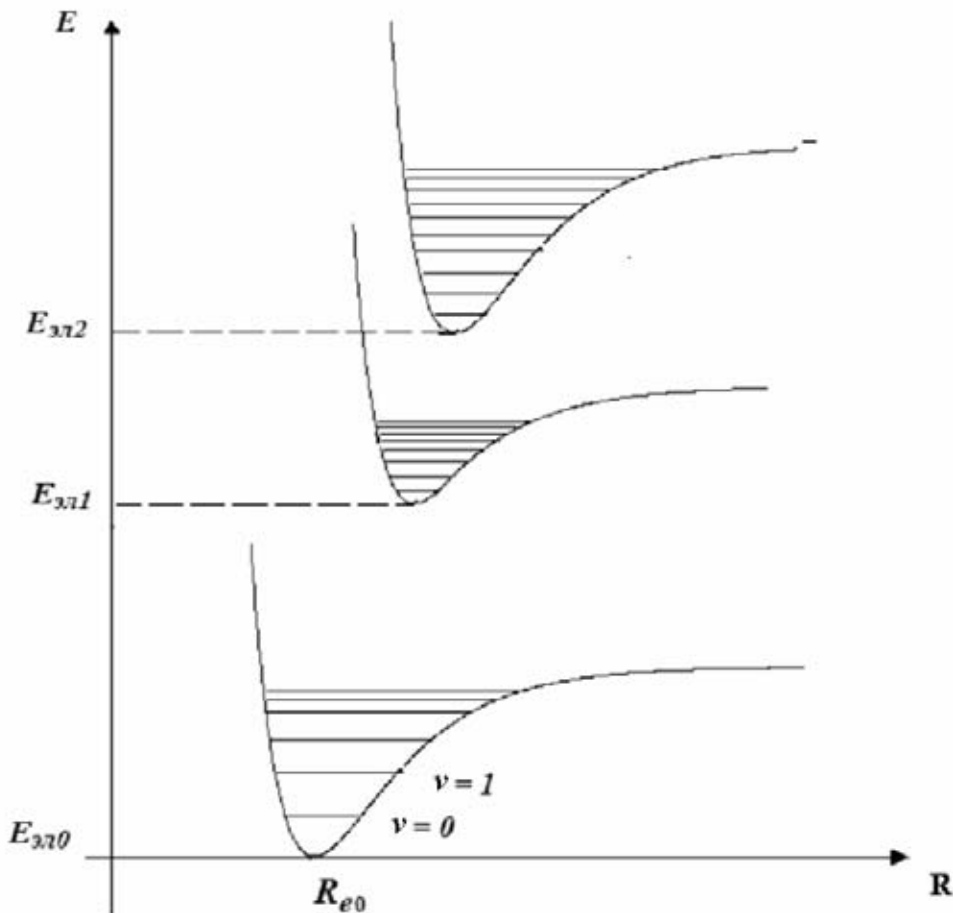


Рис.1.1.3 Электронно-колебательные уровни устойчивых состояний двух-атомной молекулы в приближении Борна-Оппенгеймера

Значения  $\varepsilon_n(R_e)$  дают набор электронных уровней  $E_{эл0}, E_{эл1}, \dots$ , в каждом электронном состоянии имеется набор колебательных состояний. Потенциальные кривые могут пересекаться, могут присутствовать кривые без минимума, на рисунке эти случаи не отображены. Если имеет место пересечение потенциальных кривых, то приближение Борна-Оппенгеймера не применимо.

Заметим, что отнесение  $\varepsilon_n(R_e)$  к чисто электронной энергии (1.1.6) не совсем корректно, поскольку, например, энергия взаимодействия электронов друг с другом, зависит от межъядерного расстояния. Следовательно, чисто электронная энергия является более сложной величиной, чем просто  $\varepsilon_n(R_e)$ . Однако, в молекулярной спектроскопии именно переходы  $E_{эл0} \rightarrow E_{эл1}, E_{эл1} \rightarrow E_{эл2}, E_{эл0} \rightarrow E_{эл2}$  и т.п. (рис.1.3) называются чисто электронными переходами. Разбиение электронной энергии на сумму чисто элек-

тронной энергии в указанном смысле и потенциальной энергии ядер (1.1.6) позволяет разделить электронное и колебательное движение в молекуле. Таким образом, в молекулярной системе координат и приближении Борна-Оппенгеймера, молекулярное уравнение Шредингера разбивается на два уравнения: электронное, описывающее движение молекулы для фиксированных межъядерных расстояний, и колебательное, описывающее колебания ядер в определенных электронных состояниях.

## 1.2. Метод молекулярных орбиталей. Метод Хартри-Фока

Первым этапом решения молекулярного уравнения Шредингера (1.1.1) является решение электронного уравнения (1.1.5). Электронный оператор Гамильтона, описывающий атомно-молекулярную систему является дифференциальным оператором в частных производных  $3N$  переменных ( $N$  – число электронов). Один из наиболее распространённых приближённых методов решения многоэлектронной задачи основан на введении самосогласованного поля, позволяющего свести задачу многих частиц к задаче одной частицы, движущейся в среднем самосогласованном поле, создаваемом всеми другими частицами. При этом уравнение движения каждого электрона описывается волновой функцией, зависящей от координат только рассматриваемого электрона, которая называется одноэлектронной волновой функцией. Такие одноэлектронные функции называются *орбиталями* – атомными орбиталями (АО) в случае атома и молекулярными орбиталями (МО) в случае молекулы. Молекулярная орбиталь описывает движение отдельного электрона в поле остальных электронов и всех ядер молекулы и является многоцентровой функцией. Геометрическим образом атомной (молекулярной) орбитали является область пространства вокруг ядра атома (ядер молекулы), в которой высока вероятность обнаружения электрона (обычно выбирают значение вероятности 90-95%). Контурсы атомной (молекулярной) орбитали - это графическое отображение поверхности уровня волновой функции, полученной при решении волнового уравнения для одного электрона.

Электронный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_e = \sum_k \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k \right) - \sum_k \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{k\alpha}} + \sum_k \sum_{j>k} \frac{e^2}{r_{kj}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} =$$

$$\sum_k h_0(k) + \sum_k \sum_{j>k} \frac{e^2}{r_{kj}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

где  $m$  - масса электрона,  $Z_{\alpha}, Z_{\beta}$  - заряды ядер  $\alpha, \beta$  соответственно,  $r_{i\alpha}$  - расстояние от  $i$ -го электрона до ядра с номером  $\alpha$ ,  $r_{\alpha\beta}$  - расстояние между ядрами

$\alpha, \beta$ ,  $h_0(k) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{k\alpha}}$ . Электронный гамильтониан не может быть



точно представлен в виде суммы одноэлектронных операторов вследствие наличия члена, описывающего отталкивание электронов  $\hat{V}_{ee} = \sum_k \sum_{j>k} \frac{e^2}{r_{kj}}$ .

Два первых слагаемых оператора  $\hat{H}_e$  зависят от координат только одного ( $i$ -го) электрона, последнее слагаемое  $\hat{V}_{\alpha\beta}$  не зависит от координат электронов, это – постоянная величина при фиксированном межъядерном расстоянии.  $\hat{V}_{\alpha\beta}$  не влияет на вид волновых функций, его наличие лишь сдвигает электронные уровни энергии на постоянную величину, поэтому  $\hat{V}_{\alpha\beta}$  можно учесть на последнем этапе.

Если бы  $\hat{V}_{ee}$  можно было представить в виде суммы операторов, зависящих от координат только одного электрона  $\hat{V}_{ee} = \sum_k V_k(\vec{r}_k)$ , то электронный гамильтониан был бы представлен в виде суммы одноэлектронных операторов и электронное уравнение можно было бы решить методом разделения переменных.

Наиболее совершенным методом представления электрон-электронного взаимодействия в виде суммы одноэлектронных операторов (т.е. введения самосогласованного поля) является *метод Хартри-Фока* [1,2]. Метод Хартри-Фока применяется, в основном, для атомов. Атомная волновая функция представляет собой детерминант Слэтера, построенный из атомных спин-орбиталей. Развитием метода Хартри-Фока в применении к молекулам является *метод молекулярных орбиталей* [3 - 6]. Основу этого метода составляет идея построения молекулярной волновой функции в виде детерминанта Слэтера, элементами которого являются не атомные, а *молекулярные спин-орбитали*, описывающие поведение отдельного электрона в поле, создаваемом всеми ядрами и оставшимися электронами. Метод молекулярных орбиталей был развит в работах Ф.Хунда, Дж.Леннард-Джонса и Р.С. Малликена [7-12], и заключается в применении подхода Хартри-Фока для нахождения молекулярных орбиталей и орбитальных энергий. В методе молекулярных орбиталей система уравнений для их определения часто также называется системой уравнений Хартри-Фока. Для ее получения нужно вычислить значение энергии молекулы, проварьировать энергию, и получить систему уравнений для определения молекулярных орбиталей, чтобы вычисленная с ними энергия  $\varepsilon_{эл}$  была минимальной.

Найдем эту систему для случая четырех электронов, находящихся на 2-х заполненных молекулярных орбиталях (Рис.1.2.1):

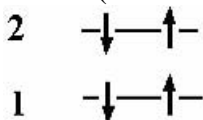


Рис.1.2.1. Четыре электрона на 2-х молекулярных орбиталях

Это самый простой случай, когда получаемые уравнения имеют такой же вид, как для систем с заполненными оболочками (четное число электронов). описа-

ние молекулы водорода отличается от рассматриваемого случая тем, что, в случае нахождения на нижней орбитали спаренных электронов, между ними имеется только кулоновское взаимодействие, а обменное – отсутствует, поскольку спины электронов антипараллельны, тождественными являются электроны с параллельными спинами (см. ниже).

Однодетерминантная волновая функция молекулы имеет вид:

$$\varphi_{эл} = \frac{1}{\sqrt{4!}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \varphi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \varphi_1(\vec{r}_3)\alpha(3) & \varphi_1(\vec{r}_4)\alpha(4) \\ \varphi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \varphi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \varphi_1(\vec{r}_3)\beta(3) & \varphi_1(\vec{r}_4)\beta(4) \\ \varphi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) & \varphi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) & \varphi_2(\vec{r}_3)\alpha(3) & \varphi_2(\vec{r}_4)\alpha(4) \\ \varphi_2(\vec{r}_1)\beta(1) & \varphi_2(\vec{r}_2)\beta(2) & \varphi_2(\vec{r}_3)\beta(3) & \varphi_2(\vec{r}_4)\beta(4) \end{vmatrix},$$

$\varphi_{1,2}$  - пространственные молекулярные орбитали, которые также называются

просто орбиталями,  $\alpha$  и  $\beta$ -спиновые функции с проекциями спина  $m_s = \frac{1}{2}$ ,

$m_s = -\frac{1}{2}$ , соответственно. Запишем данную функцию в виде

$$\varphi_{эл} = \frac{1}{\sqrt{4!}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_{1\alpha}(\tau_1) \bullet & \varphi_{1\alpha}(\tau_2) * & \varphi_{1\alpha}(\tau_3) & \varphi_{1\alpha}(\tau_4) \\ \varphi_{1\beta}(\tau_1) * & \varphi_{1\beta}(\tau_2) & \varphi_{1\beta}(\tau_3) \bullet & \varphi_{1\beta}(\tau_4) \\ \varphi_{2\alpha}(\tau_1) & \varphi_{2\alpha}(\tau_2) & \varphi_{2\alpha}(\tau_3) * & \varphi_{2\alpha}(\tau_4) \bullet \\ \varphi_{2\beta}(\tau_1) & \varphi_{2\beta}(\tau_2) \bullet & \varphi_{2\beta}(\tau_3) & \varphi_{2\beta}(\tau_4) * \end{vmatrix}, \quad (1.2.1)$$

где  $\tau_i$  - совокупность пространственных и спиновых координат, функции  $\varphi_{1\alpha}(\tau_1) = \varphi_1(\vec{r}_1)\alpha(1)$  называются спин-орбиталями, каждая спин орбиталь – одноэлектронная волновая функция всей молекулы, мы эти функции не знаем и хотим получить уравнения для их определения. Пространственные орбитали и спиновые функции ортонормированны. Символы  $\bullet$  и  $*$  - см. ниже.

Вычислим среднее значение электронного Гамильтониана на однодетерминантной функции  $\varphi_{эл}$ .

$$\left\langle \varphi_{эл} \left| \sum_k h_0(k) + \sum_k \sum_{j>k} \frac{e^2}{r_{kj}} \right| \varphi_{эл} \right\rangle = \left\langle \varphi_{эл} \left| \sum_k h_0(k) \right| \varphi_{эл} \right\rangle + \left\langle \varphi_{эл} \left| \sum_k \sum_{j>k} \frac{e^2}{r_{kj}} \right| \varphi_{эл} \right\rangle. \quad (1.2.2)$$

Рассмотрим сначала один из одноэлектронных интегралов  $\langle \varphi_{эл} | h_0(k) | \varphi_{эл} \rangle$ .

Оператор  $h_0(k)$  действует только на пространственные координаты  $k$ -го электрона. Далее нам потребуется раскрыть определитель (1.2.1). Напомним, что определитель квадратной матрицы  $n$ -го порядка - число, равное алгебраической сумме  $n!$  членов, каждый из которых является произведением  $n$  элементов матрицы, взятых по одному из каждой строки и каждого столбца, причем, знак каждого члена определяется как  $(-1)^{r(J)}$ , где  $r(J)$  - число инверсий в перестановке из номеров столбцов элементов матрицы, если при этом номера строк записаны в порядке возрастания:

$$\Delta = |A| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \sum_{\text{по всем перестановкам}} (-1)^{r(j)} a_{1j_1} a_{2j_2} \dots a_{nj_n}$$

номеров столбцов

Возьмем какой либо член в разложении определителя, например, обозначенный • в (1.2.1):

$$X_i = \varphi_{1\alpha}(\tau_1) \cdot \varphi_{2\beta}(\tau_2) \cdot \varphi_{1\beta}(\tau_3) \cdot \varphi_{2\alpha}(\tau_4). \quad (1.2.3)$$

Этот член соответствует случаю, когда первый и третий электрон находятся на орбитали 1, а второй и четвертый - на орбитали - 2 (Рис.1.2.2).

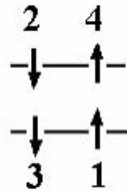


Рис. 1.2.2. Расположение электронов на орбиталях, соответствующих члену

$$X_i = \varphi_{1\alpha}(\tau_1) \cdot \varphi_{2\beta}(\tau_2) \cdot \varphi_{1\beta}(\tau_3) \cdot \varphi_{2\alpha}(\tau_4)$$

Покажем, что матричный элемент  $\langle \varphi_{эл} | h_0(k) | X_i \rangle$  будет отличен от нуля только, если в разложении второго определителя  $\langle \varphi_{эл} |$  будет выбран член  $\langle X_i |$ . Действительно, пусть  $k=1$ , тогда

$$\langle \varphi_{эл} | h_0(1) | X_i \rangle = \langle \varphi_{эл} | h_0(1) | \varphi_{1\alpha}(\tau_1) \cdot \varphi_{2\beta}(\tau_2) \cdot \varphi_{1\beta}(\tau_3) \cdot \varphi_{2\alpha}(\tau_4) \rangle$$

При выборе в разложении определителя  $\langle \varphi_{эл} |$  члена  $\langle X_i |$  получаем

$$\langle \varphi_{1\alpha}(\tau_1) | h_0(I) | \varphi_{1\alpha}(\tau_1) \rangle.$$

$$\langle \varphi_{2\beta}(\tau_2) \cdot \varphi_{1\beta}(\tau_3) \cdot \varphi_{2\alpha}(\tau_4) | \varphi_{2\beta}(\tau_2) \cdot \varphi_{1\beta}(\tau_3) \cdot \varphi_{2\alpha}(\tau_4) \rangle =$$

$$= \langle \varphi_{1\alpha}(\tau_1) | h_0(I) | \varphi_{1\alpha}(\tau_1) \rangle = \langle \varphi_I(\bar{r}_I) | h_0(I) | \varphi_I(\bar{r}_I) \rangle = \varepsilon_{0I},$$

$\varepsilon_{0I}$  - сумма кинетической и потенциальной энергии электрона на первой орбитали без учета электрон-электронного отталкивания. В последнем выражении учтено, что гамильтониан действует только на пространственные орбитали, а спиновые функции нормированы.

Если в разложении определителя  $\langle \varphi_{эл} |$  выбрать любой другой член, кроме  $\langle X_i |$ , то хотя бы две из спин-орбиталей, входящих в выбранный член будут отличаться от спин-орбиталей, входящих в  $X_i$ , и из-за ортогональности этот член обратится в нуль.

В (1.2.2) имеются 4 оператора  $h_0(k)$ ,  $k = 1, 2, 3, 4$ .

Очевидно

$$\langle \varphi_I(\bar{r}_I) | h_0(I) | \varphi_I(\bar{r}_I) \rangle = \langle \varphi_I(\bar{r}_k) | h_0(k) | \varphi_I(\bar{r}_k) \rangle$$

$$\text{и } \langle \varphi_2(\bar{r}_I) | h_0(I) | \varphi_2(\bar{r}_I) \rangle = \langle \varphi_2(\bar{r}_k) | h_0(k) | \varphi_2(\bar{r}_k) \rangle,$$

т.к. интегралы, стоящие в правой и левой частях этих выражений отличаются только заменой переменной интегрирования. У нас в электронной функции 24 слагаемых. При раскрытии определителей в матричном элементе

$\langle \varphi_{эл} | h_0(k) | \varphi_{эл} \rangle$  будут отличны от нуля 24 слагаемых, соответствующих

одинаковым членам разложения однодетерминантных функций  $\varphi_{эл}^*$  и  $\varphi_{эл}$ . Из

них 12 сводятся к вычислению матричного элемента  $h_0(k)$  от пространственной

молекулярной орбитали  $\varphi_I(\bar{r}_k)$ , и 12 от пространственной молекулярной

орбитали  $\varphi_2(\bar{r}_k)$ . Таким образом

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{эл} | \sum_{k=1}^4 h_0(k) | \varphi_{эл} \rangle &= 4 \frac{\sum_{i=1}^{24} \langle X_i | h_0(I) | X_i \rangle}{24} = \\ &= 4 \cdot \frac{12 \langle \varphi_I(\bar{r}_I) | h_0(I) | \varphi_I(\bar{r}_I) \rangle + 12 \langle \varphi_2(\bar{r}_I) | h_0(I) | \varphi_2(\bar{r}_I) \rangle}{24} = \\ &= 2 \cdot \langle \varphi_I(\bar{r}_I) | h_0(I) | \varphi_I(\bar{r}_I) \rangle + 2 \langle \varphi_2(\bar{r}_I) | h_0(I) | \varphi_2(\bar{r}_I) \rangle = \quad (1.2.4) \\ &= 2 \cdot \sum_{m=1}^2 \langle \varphi_m(\bar{r}_I) | h_0(I) | \varphi_m(\bar{r}_I) \rangle \end{aligned}$$

Здесь  $1/24$  - нормировочный коэффициент, множитель  $4$  появляется вследствие суммирования четырех одинаковых вкладов от одноэлектронных операторов  $\sum_k^4 h_0(k)$ .

Смысл выражения (1.2.4) очевиден. Независимо от того какие номера присвоены электронам, это сумма энергий 4-х электронов (без учета межэлектронного отталкивания), 2 из которых находятся на орбитали 1, а 2 других – на орбитали 2, но подинтегральные выражения записаны через координаты первого электрона.

Рассмотрим типичный двухэлектронный интеграл, например, который соответствует взаимодействию электронов 1 и 2, т.е. члену гамильтониана  $\frac{e^2}{r_{12}}$ .

Вычислим интеграл  $\int \varphi_{эл}^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{эл} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4$ . Рассмотрим в определителе  $\varphi_{эл}$  любой член разложения, например, обозначенный в (1.2.1) символом  $\bullet$ , Рис.1.2.2:

$$X_i \equiv X_i(1, 2, 3, 4) = \varphi_{1\alpha}(\tau_1) \cdot \varphi_{2\beta}(\tau_2) \cdot \varphi_{1\beta}(\tau_3) \cdot \varphi_{2\alpha}(\tau_4).$$

При вычислении матричного элемента

$$\int \varphi_{эл}^* \frac{e^2}{r_{12}} X_i(1, 2, 3, 4) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4$$

из-за свойства ортогональности обратятся в нуль интегралы от большинства членов разложения определителя  $\varphi_{эл}^*$ , отличны от нуля будут два интеграла, называемые *кулоновским* и *обменным*

$$1) J_{12}^i = \int X_i^*(1, 2, 3, 4) \frac{e^2}{r_{12}} X_i(1, 2, 3, 4) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4, \quad (1.2.5)$$

$$2) K_{12}^i = \int X_i^*(2, 1, 3, 4) \frac{e^2}{r_{12}} X_i(1, 2, 3, 4) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4. \quad (1.2.6)$$

Член  $X_i^*(2, 1, 3, 4)$  разложения определителя  $\varphi_{эл}^*$  в (1.2.6) соответствует члену  $X_i(1, 2, 3, 4)$  в разложении определителя  $\varphi_{эл}$ , в котором переставлены пространственные и спиновые координаты первого и второго электронов. Отличие от нуля только этих интегралов является следствием ортогональности спин-орбиталей третьего и четвертого электронов, поскольку на них не действует

оператор  $\frac{e^2}{r_{12}}$ . Например, если в  $\varphi_{эл}^*$  взять член разложения, равный произведению функций, обозначенных в (1.2.1) символом  $*$ :

$$X_j = \varphi_{1\beta}(\tau_1) \cdot \varphi_{1\alpha}(\tau_2) \varphi_{2\alpha}(\tau_3) \cdot \varphi_{2\beta}(\tau_4),$$

получим

$$\begin{aligned} \int \chi_j^* \frac{e^2}{r_{12}} \chi_i d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 &= \\ &= \int \left[ \varphi_1(\bar{r}_1) \alpha(1) \cdot \varphi_2(\bar{r}_2) \beta(2) \cdot \underbrace{\varphi_1(\bar{r}_3) \beta(3)} \cdot \varphi_2(\bar{r}_4) \alpha(4) \right]^* \cdot \frac{e^2}{r_{12}} \cdot \\ &\cdot \varphi_1(\bar{r}_1) \beta(1) \cdot \varphi_1(\bar{r}_2) \alpha(2) \cdot \underbrace{\varphi_2(\bar{r}_3) \alpha(3)} \cdot \varphi_2(\bar{r}_4) \alpha(4) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 \\ &= 0. \end{aligned}$$

например из-за  $\int \varphi_1(\bar{r}_3) \varphi_2(\bar{r}_3) d\bar{r}_3 = 0$ .

Рассмотрим кулоновский интеграл:

$$J_{12}^i = \int X_i^*(1,2,3,4) \frac{e^2}{r_{12}} X_i(1,2,3,4) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4.$$

Выполним в этом выражении интегрирование по пространственным и спиновым переменным третьего и четвертого электронов и спиновым переменным первого и второго электронов:

$$\begin{aligned} J_{12}^i &= \int \left[ \varphi_1(\bar{r}_1) \alpha(1) \cdot \varphi_2(\bar{r}_2) \beta(2) \varphi_1(\bar{r}_3) \beta(3) \cdot \varphi_2(\bar{r}_4) \alpha(4) \right]^* \frac{e^2}{r_{12}} \\ &\varphi_1(\bar{r}_1) \alpha(1) \cdot \varphi_2(\bar{r}_2) \beta(2) \cdot \varphi_1(\bar{r}_3) \beta(3) \cdot \varphi_2(\bar{r}_4) \alpha(4) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 = \\ &= \int \left[ \varphi_1(\bar{r}_1) \alpha(1) \cdot \varphi_2(\bar{r}_2) \beta(2) \cdot \right]^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1(\bar{r}_1) \alpha(1) \cdot \varphi_2(\bar{r}_2) \beta(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\underbrace{\int \left| \varphi_1(\bar{r}_3) \beta(3) \cdot \varphi_2(\bar{r}_4) \alpha(4) \right|^2 d\tau_3 d\tau_4}_{=1} = \\ &= \int \left| \varphi_1(\bar{r}_1) \right|^2 \underbrace{\left| \alpha(1) \right|^2}_{\int =1} \cdot \left| \varphi_2(\bar{r}_2) \right|^2 \underbrace{\left| \beta(2) \right|^2}_{\int =1} \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \\ &\int \left| \varphi_1(\bar{r}_1) \right|^2 \cdot \left| \varphi_2(\bar{r}_2) \right|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \end{aligned}$$

- кулоновский интеграл для случая, когда электроны, для которых он вычисляется, расположены на разных пространственных орбиталях. Аналогично, если электроны находятся на одной орбитали и их спины антипараллельны, под интегралом будет стоять  $|\varphi_I(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_I(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}}$ . Перед кулоновским интегралом будет знак +, поскольку перемножаются одинаковые члены в разложении определителей  $\varphi_{эл}^*$  и  $\varphi_{эл}$ .

Вклад в матричный элемент  $\int \varphi_{эл}^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{эл} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4$  дают 24 кулоновских интеграла в соответствие с числом членов разложения определителя, просуммируем их:

$$\underbrace{\int \varphi_{эл}^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{эл} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4}_{кул} = \frac{\sum_i^{24} J_{12}^i}{4!} = \frac{\sum_{i=1}^{24} |\chi_i(1,2,3,4)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2}{24}$$

Из этих 24 слагаемых 8 будут соответствовать случаю, когда первый электрон находится на первой, а второй - на второй орбитали (Рис.1.2.3):

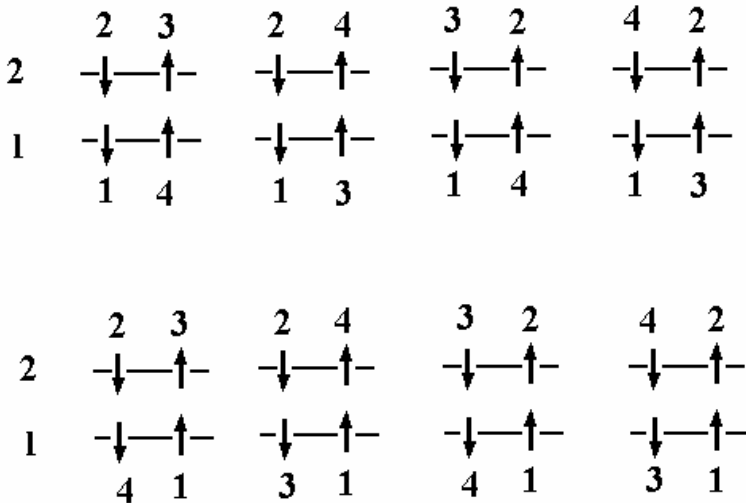


Рис. 1.2.3 Возможные заселенности первым электроном орбитали 1, а вторым электроном орбитали 2

Аналогично будут 8 возможностей расположения второго электрона на первой орбитали, а первого на второй орбитали. Кроме того имеется 4 возможности расположения обоих электронов на первой орбитали и 4 возможности расположения обоих электронов на второй орбитали (Рис.1.2.4):

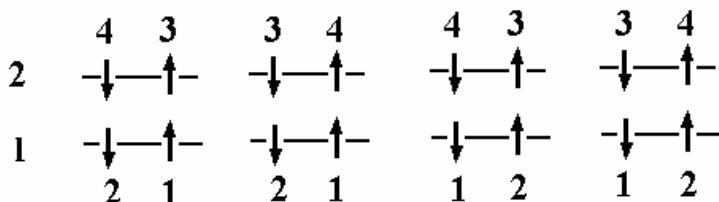


Рис. 1.2.4 Возможные заселенности двух орбиталей при расположении первого и второго электронов на орбитали 1

У нас 6 членов межэлектронного отталкивания:

$$\frac{e^2}{r_{12}}, \frac{e^2}{r_{13}}, \frac{e^2}{r_{14}}, \frac{e^2}{r_{23}}, \frac{e^2}{r_{24}}, \frac{e^2}{r_{34}}.$$

Очевидно, если электроны находятся на разных орбиталях, то

$$J_{12}(1,2) = \int |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_2(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 =$$

$$J_{12}(1,3) = \int |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_2(\vec{r}_3)|^2 \frac{e^2}{r_{13}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 =$$

$$= J_{12}(1,4) = J_{12}(2,3) = J_{12}(2,4) = J_{12}(3,4) \equiv J_{12},$$

так как они отличаются только заменой под интегралом переменной интегрирования, нижние индексы обозначают орбитали, индексы в скобках – номера электронов. Аналогичный вывод можно сделать для случая, когда электроны находятся на одной орбитали.

В соответствии со сказанным к Рис.1.2.3, 1.2.4 вклад в энергию молекулы двух-электронных кулоновских интегралов равен:

$$E_{кул} = 6 \frac{8 \int |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_2(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{24} +$$

$$+ 6 \frac{8 \int |\varphi_2(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_1(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{24} +$$



$$+ 6 \frac{4 \int |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_1(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{24} +$$

$$+ 6 \frac{4 \int |\varphi_2(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_2(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{24}, \text{ т.е.} \quad (1.2.7)$$

$$E_{\text{кул}} = 2J_{12} + 2J_{21} + J_{11} + J_{22}. \quad (1.2.8)$$

Кулоновские интегралы в (1.2.8) определены на координатных функциях, по спиновым функциям проведено интегрирование. Заметим, что  $J_{12} = J_{21}$ , т.к.

$$J_{12} = \int |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_2(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

отличается от

$$J_{21} = \int |\varphi_2(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_1(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

только заменой переменной интегрирования. Смысл  $E_{\text{кул}}$  (1.2.8) очевиден. Это кулоновская энергия отталкивания всех электронов, равная сумме энергий отталкивания всевозможных пар электронов. Независимо от того, какие номера имеют электроны на первой и на второй орбиталях, таких взаимодействий 6 (Рис. 1.2.5): 4 одинаковых взаимодействия для электронов находящихся на разных орбиталях (сплошные линии), одно взаимодействие для случая, когда электроны находятся на первой орбитали, и одно взаимодействие для случая, когда электроны находятся на второй орбитали (пунктир).

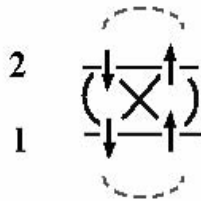


Рис.1.2.5. Возможные парные взаимодействия 4-х электронов, находящихся на двух заполненных молекулярных орбиталях

Рассмотрим обменный интеграл для слагаемого, соответствующего  $X_i$  в разложении определителя  $\varphi_{эл}$ :

$$K_{12}^i = \int X_i^*(2,1,3,4) \frac{e^2}{r_{12}} X_i(1,2,3,4) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4. \quad (1.2.9)$$

Проинтегрируем по пространственным и спиновым переменным третьего и четвертого электронов и спиновым переменным первого и второго электронов, учитывая, что оператор межэлектронного отталкивания действует только на координаты первого и второго электронов:

$$\begin{aligned}
K_{12}^i &= \left[ \varphi_1(\bar{r}_2) \alpha(2) \cdot \varphi_2(\bar{r}_1) \beta(1) \cdot \varphi_1(\bar{r}_3) \beta(3) \cdot \varphi_2(\bar{r}_4) \alpha(4) \right]^* \\
&= \frac{e^2}{r_{12}} \left[ \varphi_1(\bar{r}_1) \alpha(1) \cdot \varphi_2(\bar{r}_2) \beta(2) \cdot \varphi_1(\bar{r}_3) \beta(3) \cdot \varphi_2(\bar{r}_4) \alpha(4) \right] d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 = \\
&= \left[ \varphi_1(\bar{r}_2) \alpha(2) \cdot \varphi_2(\bar{r}_1) \beta(1) \cdot \right]^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1(\bar{r}_1) \alpha(1) \cdot \varphi_2(\bar{r}_2) \beta(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \underbrace{\left[ \varphi_1(\bar{r}_3) \beta(3) \cdot \varphi_2(\bar{r}_4) \alpha(4) \right]^2}_{=1} d\tau_3 d\tau_4 = \\
&= \left[ \varphi_1(\bar{r}_2) \cdot \varphi_1(\bar{r}_1) \right]^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_2(\bar{r}_1) \cdot \varphi_2(\bar{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.2.10) \\
&= \int \alpha(1) \beta(1) d\sigma_1 \int \alpha(2) \beta(2) d\sigma_2.
\end{aligned}$$

Но спиновые функции ортогональны:

$$\begin{aligned}
\int \alpha^*(1) \beta(1) \cdot d\tau_1 &= 0, \\
\int \alpha^*(2) \cdot \beta(2) d\tau_2 &= 0.
\end{aligned} \quad (1.2.11)$$

Поэтому для члена  $X_i$  интеграл  $K_{12}^i = 0$ .

Интегралы  $K_{12}^i$  не будут равны нулю только в том случае, если вместо  $X_i$  выбрать слагаемое с параллельными спинами электронов 1 и 2, это возможно, если они находятся на разных орбиталях, тогда интегралы по спиновым функциям в выражениях, аналогичных (1.2.10), примут вид

$$\begin{aligned}
\int |\alpha(i)|^2 \cdot d\tau_i &= 1, \\
\int |\beta(i)|^2 \cdot d\tau_i &= 1.
\end{aligned} \quad (1.2.12)$$

Перед обменным интегралом всегда будет знак  $-$ , поскольку член в разложении определителя  $\varphi_{эл}^*$  отличается от члена в разложении определителя  $\varphi_{эл}$  переменной одного индекса, эти члены имеют противоположные знаки. Таким образом, для каждого члена разложения однодетерминантной функции  $\varphi_{эл}$

вклад оператора  $\frac{e^2}{r_{12}}$  в полную энергию молекулы равен либо кулоновскому интегралу, если спины электронов 1 и 2 антипараллельны, либо сумме кулоновского и обменного интегралов, если спины электронов 1 и 2 параллельны. При

## Содержание

Предисловие	3
Глава I. Теоретические основы вычислительных методов квантовой химии	4
1.1 Разделение электронного и ядерного движений в молекулах	4
1.2. Метод молекулярных орбиталей. Метод Хартри-Фока	9
1.3 Метод Хартри-Фока-Рутана	27
1.4 Наборы базисных функций	32
1.5. Электронная плотность, порядки связей, заряды на атомах, поляризуемость	36
1.6 Электронная корреляция и неограниченный метод ХФ(ХФР)	40
1.7 Метод взаимодействия конфигураций	42
1.8 Теория возмущений Меллера-Плессета (MP)	43
1.9 Молекула водорода	43
1.10 Теория функционала плотности	48
1.11 Полуэмпирические методы квантовой химии	59
1.12 Поверхность потенциальной энергии многоатомной молекулы	70
1.13. Классификация стационарных точек на поверхности потенциальной энергии. Путь химической реакции	71
1.14 Энергия нулевых колебаний (ZPE)	74
1.15 Сумма по состояниям системы	74
1.16. Термодинамические функции состояния	76
1.17 Вычисление суммы по состояниям для поступательного движения	79
1.18 Формулы, выражающие термодинамические функции через сумму по состояниям	80
1.19 Сумма по состояниям внутренних движений молекулы	82
1.20 Модели сольватации	84
1.21 Ядерный магнитный резонанс. Метод GIAO	88
1.22 Методы молекулярной механики	95
1.23 Метод молекулярной динамики	98
Глава II. Основы работы с программой Gaussian под WINDOWS	
2.1 Возможности программы Gaussian и ее структура	100
2.2. Запуск программы Gaussian для операционной системы WINDOWS	103
2.3 Задание исходной конфигурации молекулы	108
2.4. Расчет энергии молекулы для фиксированной конфигурации	112
2.5 Управление процессом самосогласования	115
2.7. Построение базисных функций и молекулярных орбиталей	121
2.8. Расчет частот нормальных колебаний и термодинамических свойств молекул	126
2.9 Сканирование поверхности потенциальной энергии	131
2.10. Поиск переходных состояний и расчет пути химической реакции	132

2.11 Расчет спектров ЯМР	137
2.12. Расчет эффектов сольватации	139
2.13 Расчет возбужденных состояний	140
2.14 Ключевые слова программы	141
2.15 Примеры входных файлов программы Gaussian	
Глава III. Основы работы с программой Gaussview	171
3.1. Старт программы Gaussview	171
3.2. Кнопки элементов и молекулярных фрагментов на контрольной панели	172
3.3. Использование мыши. Просмотр и регулировка параметров структуры	174
3.4 Расположение активных окон на рабочем столе	177
3.5 Стандартные кнопки ввода – вывода. Редактор списка атомов	177
3.6. Регулировка качества структуры молекулы в активном окне	178
3.7 Запуск программы Gaussian и просмотр результатов с помощью программы Gaussview	182
3.8 ONIOM расчет молекулярных структур	188
3.9 Анализ результатов сканирования поверхности потенциальной энергии с помощью программы Gaussview	190
3.10 Просмотр орбитальных энергий в программе Gaussview	192
3.11 Изображение молекулярных орбиталей в программе Gaussview	193
3.12 Изображение ИК спектров молекул с помощью программы Gaussview	201
3.13 Изображение спектров ЯМР в программе Gaussview	204
Аббревиатура методов компьютерной химии	209
Литература	211
Содержание	217