

КазНУ им аль-Фараби
Кафедра общей и неорганической химии

**Принципы проведения квантово-химических расчетов.
Программные пакеты для проведения квантово-химических исследований. Принцип снижения энергии**

5 лекция

PhD Кеңес Қ.М.



Введение в квантово-химические расчеты

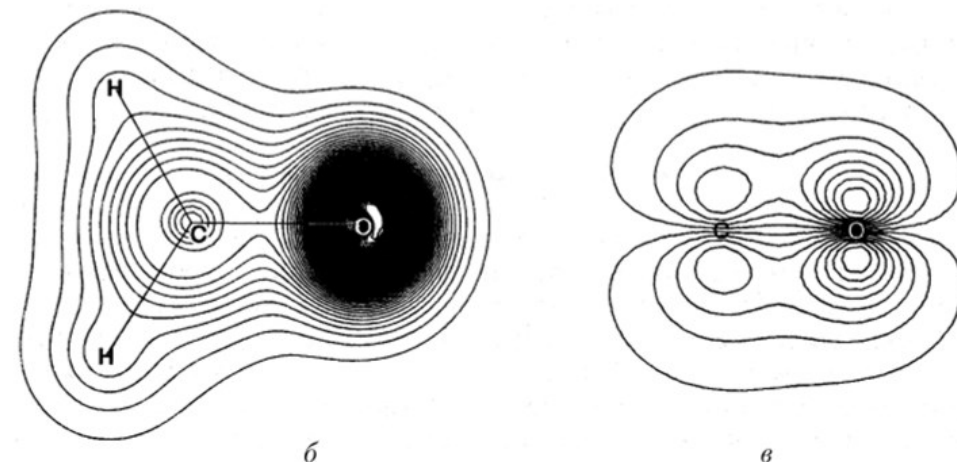
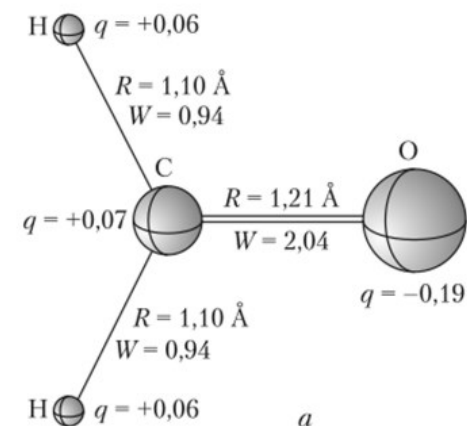
Что такое квантовая химия: Наука, изучающая молекулы и их поведение на основе законов квантовой механики.

Цели квантово-химических расчетов:

1. Определение электронной структуры молекул.
2. Прогнозирование химических и физических свойств.
3. Моделирование химических реакций.

Ключевые вопросы: Какие состояния и конфигурации стабильны? Какие межатомные взаимодействия важны?

Значимость: Используется в разработке новых материалов, молекул, катализаторов.



а — результаты расчета электронного строения молекулы формальдегида H_2CO неэмпирическим методом MO; R — экспериментальные значения длин связей; q — эффективные заряды атомов; W — порядки связей; б — распределение электронной плотности в плоскости молекулы; в — электронная плотность на л-орбитали, связывающей атомы C и O в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы

Основные принципы квантово-химических расчетов

Методы расчетов:

Аборигинальные методы (точные, но требовательные к ресурсам): Решение уравнения Шрёдингера для системы.

Полуэмпирические методы: Упрощение расчетов с использованием экспериментальных данных.

Молекулярная механика: Классический подход к моделированию молекулярных структур.

Выбор метода: Зависит от системы, цели исследования и доступных ресурсов.

Пример: Методы HF (Hartree-Fock), DFT (Density Functional Theory) — наиболее часто используемые.

Теория функционала плотности (DFT)

Основные положения DFT: Основана на гипотезе Хоэнберга-Кона, что энергия системы — функционал электронной плотности. Экономична по расчетам и широко применяется для сложных систем.

Популярные функционалы: B3LYP, PBE. **Преимущества DFT:** Баланс между точностью и стоимостью расчетов.

Применение: Исследование структурных, энергетических и электронных свойств молекул и материалов.

Описание метода

Традиционные методы определения электронной структуры, в частности, метод Хартри — Фока и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Основная цель теории функционала плотности — при описании электронной подсистемы заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных — по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность — функция лишь трёх пространственных координат.

Метод Хартри-Фока (HF) и пост-Хартри-Фок методы

Метод Хартри-Фока: Приближенный метод, учитывающий взаимодействия между электронами. Использует однодетерминантное представление волновой функции.

Пост-Хартри-Фок методы: MP2 (Метод второй порядок Меллера-Плессе): Учитывает электронную корреляцию.

Метод конфигурационного взаимодействия (CI): Рассматривает несколько детерминантов волновой функции.

Метод	Энергия (относительная)	Длина связи О-Н (Å)	Угол Н-О-Н (°)	Примечания
Хартри-Фок (HF)	Высокая (менее точная)	~0.95	~104.5	Не учитывает электронную корреляцию
MP2	Ниже, чем у HF	~0.94	~104.5	Учитывает электронную корреляцию, более точный
Конфигурационное взаимодействие (CI)	Самая низкая (наиболее точная)	~0.94	~104.5	Наиболее точный, но требует больше вычислительных ресурсов

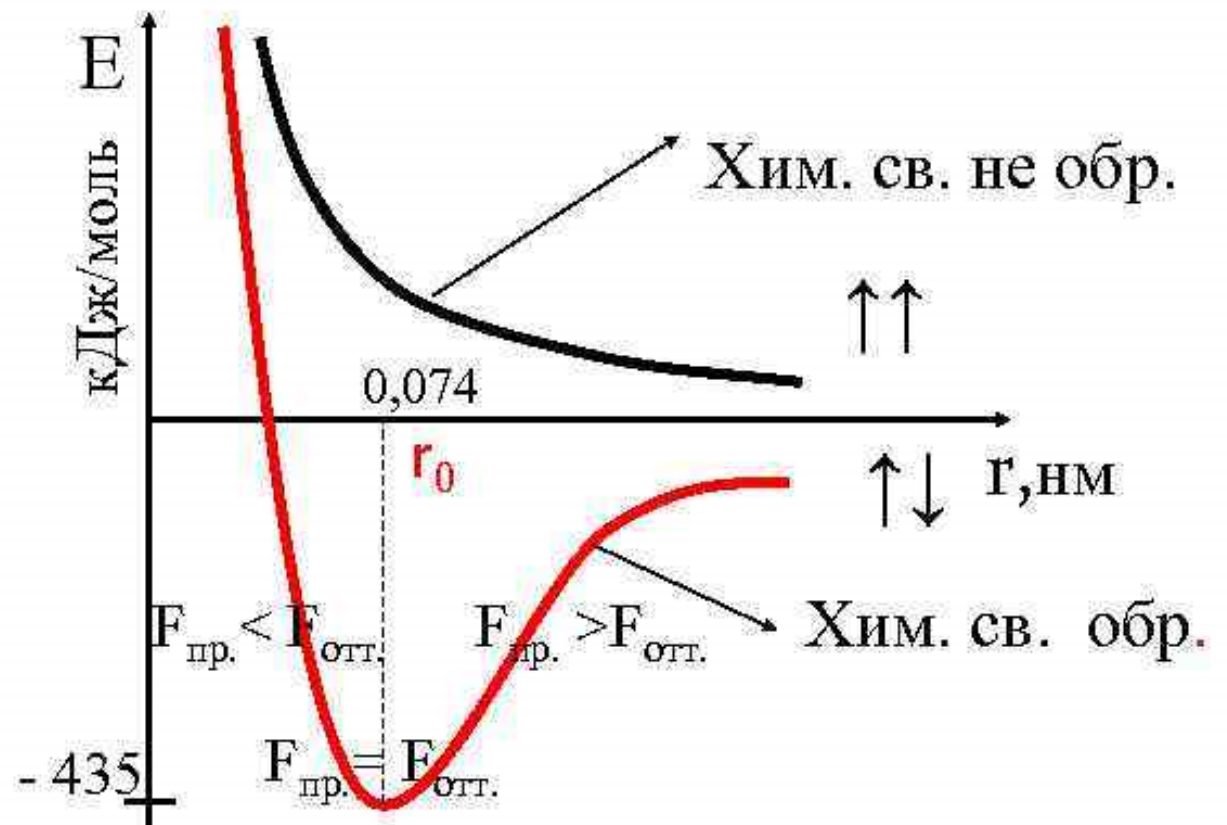
Принцип снижения энергии в квантовой химии

Основная цель: Найти конфигурацию атомов, при которой система имеет минимальную энергию.

Применение минимизации энергии: Определение равновесной геометрии молекулы. Исследование реакционного пути.

Методы минимизации энергии:

1. Градиентные методы: метод сопряженных градиентов, метод Ньютона-Рафсона.
2. Безградиентные методы: например, метод прямого поиска.



Изменение потенциальной энергии в системе из двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ядрами атомов

Программные пакеты для квантово-химических расчетов

•Gaussian:

Популярный коммерческий пакет для расчета DFT, HF и пост-HF методов. Подходит для моделирования широкого круга молекул.

•ORCA:

Бесплатное ПО для расчета DFT и пост-HF методов.

Широко используется для металлоорганических соединений.

•GAMESS:

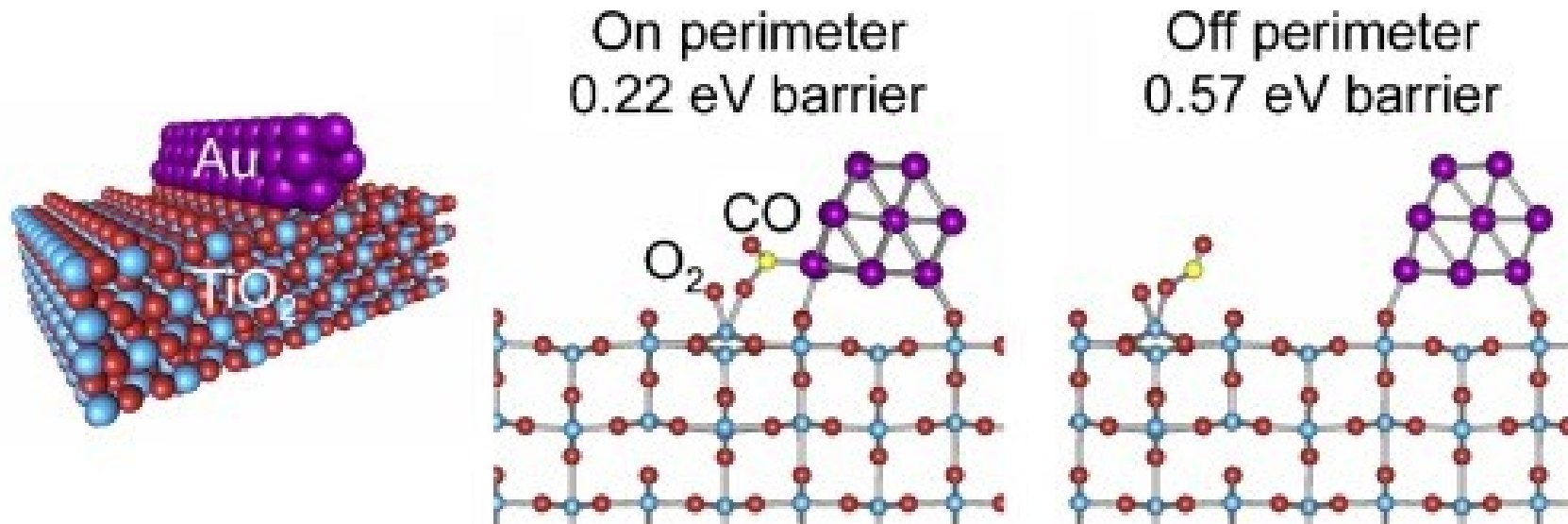
Бесплатный пакет с поддержкой широкого спектра методов, от HF до DFT.

Программный пакет	Тип лицензии	Основные методы	Поддерживаемые базисные наборы	Особенности
Gaussian	Коммерческая	HF, DFT, MP2, CI, CCSD(T)	Широкий выбор, включая встроенные наборы	Наиболее известный, поддержка различных методов
ORCA	Бесплатная для академических целей	HF, DFT, MP2, CCSD	Популярные и собственные базисные наборы	Оптимизирован для расчета переходных металлов, высокая гибкость
GAMESS	Бесплатная	HF, DFT, MP2, CI	Разнообразие базисных наборов	Широкий набор методов, подходит для кластерных расчетов
NWChem	Бесплатная (открытый код)	HF, DFT, MP2, CCSD(T)	Множество предустановленных наборов	Подходит для высокопроизводительных вычислений на суперкомпьютерах
Q-Chem	Коммерческая, бесплатная для студентов	HF, DFT, MP2, CI, RASCI	Многочисленные предустановленные наборы	Поддержка передовых DFT-функционалов, удобен для преподавания

Применение квантово-химических расчетов в исследованиях

Изучение реакционных механизмов: Расчеты переходных состояний и энергии активации.
Разработка новых материалов: Прогнозирование свойств новых соединений, исследование катализаторов.

Фармацевтика: Вычисление сродства молекул к рецепторам, моделирование лекарственных веществ.



DFT study of CO oxidation over Au/TiO₂(1 1 0): The extent of the reactive perimeter zone