

Основные квантовохимические методы решения электронного уравнения

Александр А. Грановский

**Лаборатория Химической Кибернетики,
Химический факультет МГУ**

Оглавление

- Постановка задачи. Основные утверждения.
- Алгебраическое приближение. Базисные наборы.
- Неэмпирические и полуэмпирические методы квантовой химии.
- Метод самосогласованного поля и методы функционала плотности.
- Проблема учета электронной корреляции.
- Проблематика сверхбольших систем.

Постановка задачи

- Приближенное решение электронного уравнения Шредингера для основного и возбужденных состояний молекулярных систем для определения:
 - Энергии состояний;
 - Их свойств:
 - Мультипольные моменты, поляризуемость,...
 - Производные энергий по ядерным координатам

Основные утверждения

- Антисимметричность волновых функций
- Нерелятивистский гамильтониан \Rightarrow спин хорошее квантовое число
- Волновые функции должны преобразовываться по неприводимым представлениям точечной группы симметрии ядерной конфигурации
- Гамильтониан содержит только одно- и двухчастичные взаимодействия \Rightarrow энергия системы определяется только матрицами плотности первого и второго порядка

Алгебраическое приближение

- Проблема N -представимости \Rightarrow работаем с волновыми функциями, а не плотностями
- N электронов \Rightarrow задача на собственные значения для оператора в $3N$ -мерном пространстве
- Переход к конечномерному базису как способ сделать задачу трактабельной
- Базис - антисимметризованные произведения (определители Слетера) одночастичных базисных функций (спин-орбиталей)

Базисные наборы

- Полная энергия атомов намного больше энергий химических связей => обычно используют т.н. атомные базисы (АО)
- Атомные базисы:
 - центрированы на атомах;
 - как правило, работают с АО вида

$$\chi_{klm} = \sum_i^L c_i x^k y^l z^m e^{-\alpha_i r^2}$$

Неэмпирические и полу- эмпирические методы квантовой ХИМИИ

- Неэмпирические методы - полное отсутствие подгоночных параметров:
 - Иерархия методов разной степени точности;
 - Теоретическая возможность получения точного ответа.
- Полуэмпирические методы - включают в схему расчета эмпирические параметры:
 - Требуют меньше вычислительных ресурсов;
 - Менее надежны.

Метод самосопряженного поля (ССП)

$$\Phi = \det(\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_M)$$

$$\varphi_i = \left(\sum_j^N C_{ji} \chi_j \right) \sigma_i$$

$$E = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \min$$

Уравнения Хартри-Фока (ССП) для замкнутых оболочек

$$FC = CSE$$

$$R = 2 \cdot CC^+$$

$$F = h + 2J(R) - K(R) = h + G(R)$$

$$G(R)_{ab} = \sum_{c,d} (2 \cdot \langle ac | bd \rangle - \langle ac | db \rangle) R_{cd}$$

$$\langle ij | kl \rangle = \int \frac{\chi_i^*(r_1) \chi_j^*(r_2) \chi_k(r_1) \chi_l(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$$E_0 = (tr(G(R)R) + tr(hR))/2$$

Свойства уравнений Хартри-Фока (ХФ)

- На каждой итерации необходимо $O(N^3)$ операций для манипуляций с матрицами:
 - Достаточно плохо параллелизуемая стадия.
- Формально $O(N^4)$ операций для атомных интегралов и 2-х электронной части оператора Фока на каждой итерации:
 - Идеально параллелизуемая стадия;
 - Сверхбольшие системы - число ненулевых интегралов меньше, чем $O(N^4)$, и в пределе равно $O(N^2 \ln(N))$.
- $O(N^2)$ - обмен данными на каждой итерации

Методы функционала ПЛОТНОСТИ

- Метод ССП: $E_0 = E_0(R)$
- Теорема Хоенберга-Кона $E_0 = E_0(\rho)$
- Точный вид функционала известен только в предельных случаях:
 - используют различные эмпирические конструкции;
 - локальные (LDA) и нелокальные (BP, PBE) функционалы;
 - По сравнению с ХФ, позволяют заменить $O(N^4)$ вычислений на $O(N^3)$ и лучше;
 - гибридные функционалы (B3LYP) - основаны на плотности ХФ.

Проблема учета электронной корреляции

- **ССП:**
 - основан на модели независимых частиц;
 - однодетерминантное приближение к точному решению;
 - во многих случаях достаточно грубое приближение.
- Точное решение (в заданном базисе) дает т. н. полное КВ - решение задачи на собственные значения для электронного гамильтониана в базисе всех возможных определителей Слетера:
 - Вычислительные затраты растут как $N!$.

Проблема учета электронной корреляции

- **3 основных группы методов:**
 - теория возмущений (ТВ):
 - $H = H_0 + V$
 - конфигурационное взаимодействие (КВ):
 - $\Phi = (1 + C_1 + C_2 + \dots) \Phi_0$
 - теория связанных кластеров (СК):
 - $\Phi = \exp(T_1 + T_2 + \dots) \Phi_0$
- **Преобразование интегралов как общая стадия всех подходов**

Учет электронной корреляции - преобразование интегралов

- Базис АО неортогонален
- Практически все подходы используют ВФ метода ССП как нулевое приближение
- => необходимо перейти от базиса АО к базису молекулярных орбиталей - одночастичных функций (МО) - решений уравнений ССП
- Преобразование 2-х электронных интегралов:

$$\langle ij | kl \rangle = \sum_p C_{pi} \sum_q C_{qj} \sum_r C_{rk} \sum_s C_{sl} \langle pq | rs \rangle$$

Преобразование интегралов

- Формально требует N^8 операций
- На самом деле, их число N^5 или лучше:

$$\langle ij | kl \rangle = \sum_p C_{pi} \left(\sum_q C_{qj} \left(\sum_r C_{rk} \left(\sum_s C_{sl} \langle pq | rs \rangle \right) \right) \right)$$

- Требования к памяти и масштабируемость:
 - Открытая проблема
 - Группа методов, требующая N^2 слов оперативной памяти:
 - хорошая масштабируемость;
 - большие требования к объему дискового пространства.
 - Группа методов, требующая N^3 слов оперативной памяти и больше:
 - ограниченная масштабируемость;
 - меньшие требования к объему дискового пространства;
 - меньше коммуникаций.

Учет электронной корреляции - теория возмущений

- Наиболее распространенный вариант - ТВ Меллера-Плессе (МП)
- Вариант ТВ Рэля-Шредингера с разбиением вида:

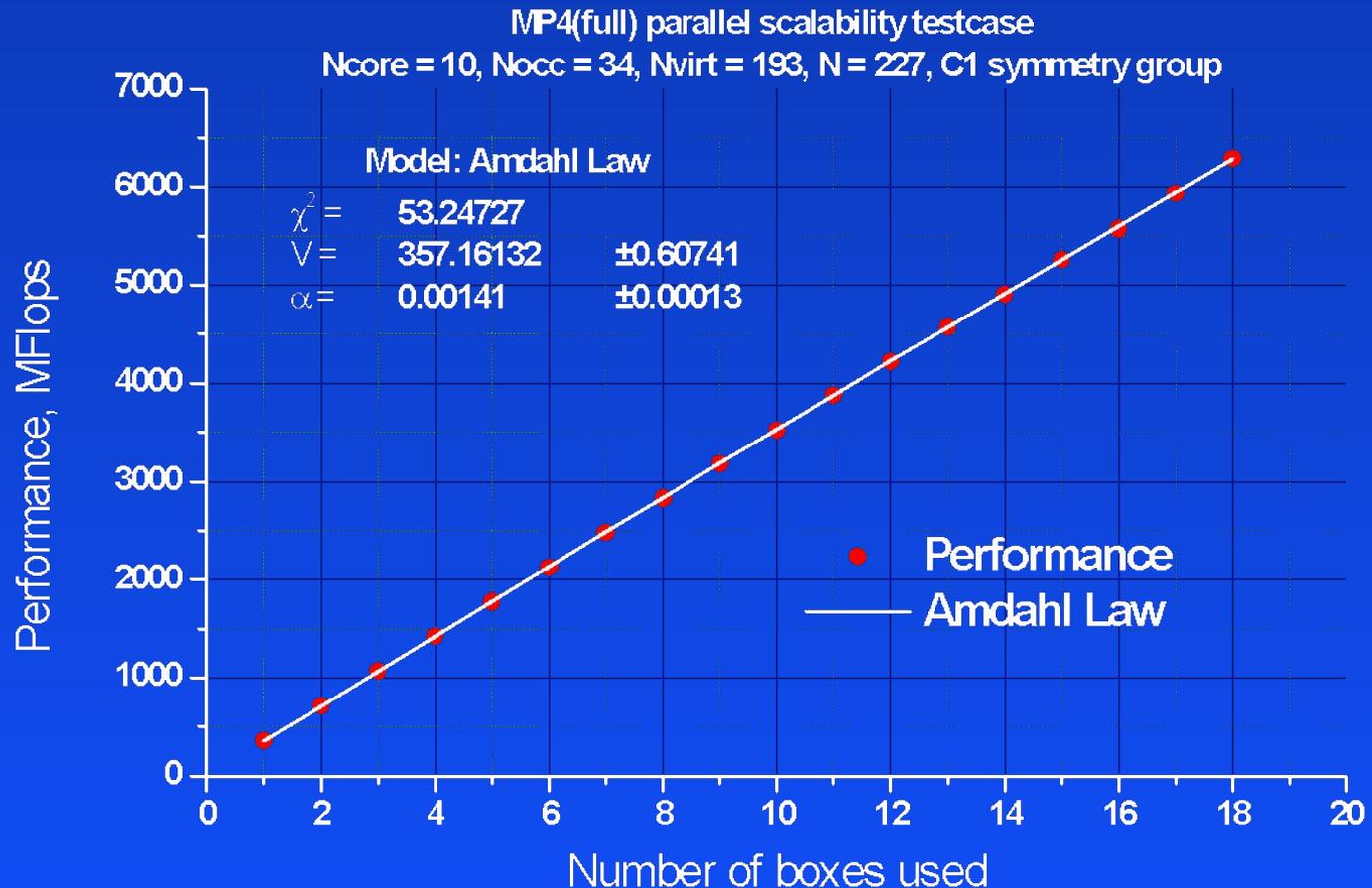
$$H_0 = \sum_i F_i$$

- Размерно-согласованная
- Наиболее простой из всех методов

Учет электронной корреляции - теория возмущений МП

- Вычислительные затраты, требования к памяти и масштабируемость (энергия/градиент):
 - МП2:
 - N^5 , N^2 , хорошая/удовлетворительная
 - МП3:
 - N^6 , N^3 , хорошая/хорошая
 - МП4:
 - N^7 , N^3 , очень хорошая/хорошая
 - Пример масштабируемости МП4 (следующий слайд)

MP4(full) calculation running on cluster of 18 Pentium III boxes (500 MHz, 256 MB RAM each). PC GAMESS runs in MPI mode.



Учет электронной корреляции - конфигурационное взаимодействие

- Полное КВ и ограниченное КВ
- Любое ограниченное КВ не является
размерно-согласованным
- Возможность работы с возбужденными состояниями
- Вариационные оценки энергий сверху
- Часто используется КВ1+2:
 - $\Phi = (1+C_1+C_2) \Phi_0$

Учет электронной корреляции - теория СК

- Размерно-согласованные оценки энергий
- Алгоритмы напоминают итеративную ТВ
- Часто используется СКОД (CCSD):
 - $\Phi = \exp(T_1 + T_2) \Phi_0$
- Вычислительные затраты больше, чем у ТВ, масштабируемость похожа на ТВ

Проблемы сверхбольших систем

- Нетрадиционные методы и подходы
 - RI
 - PS
 - переход к локализованным орбиталам
- Гибридные методы
 - Методы типа QMMM