

# 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 самосогласованного 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 Рэлея-Шредингера с разбиением вида:

$$H_0 = \sum_i F_i$$

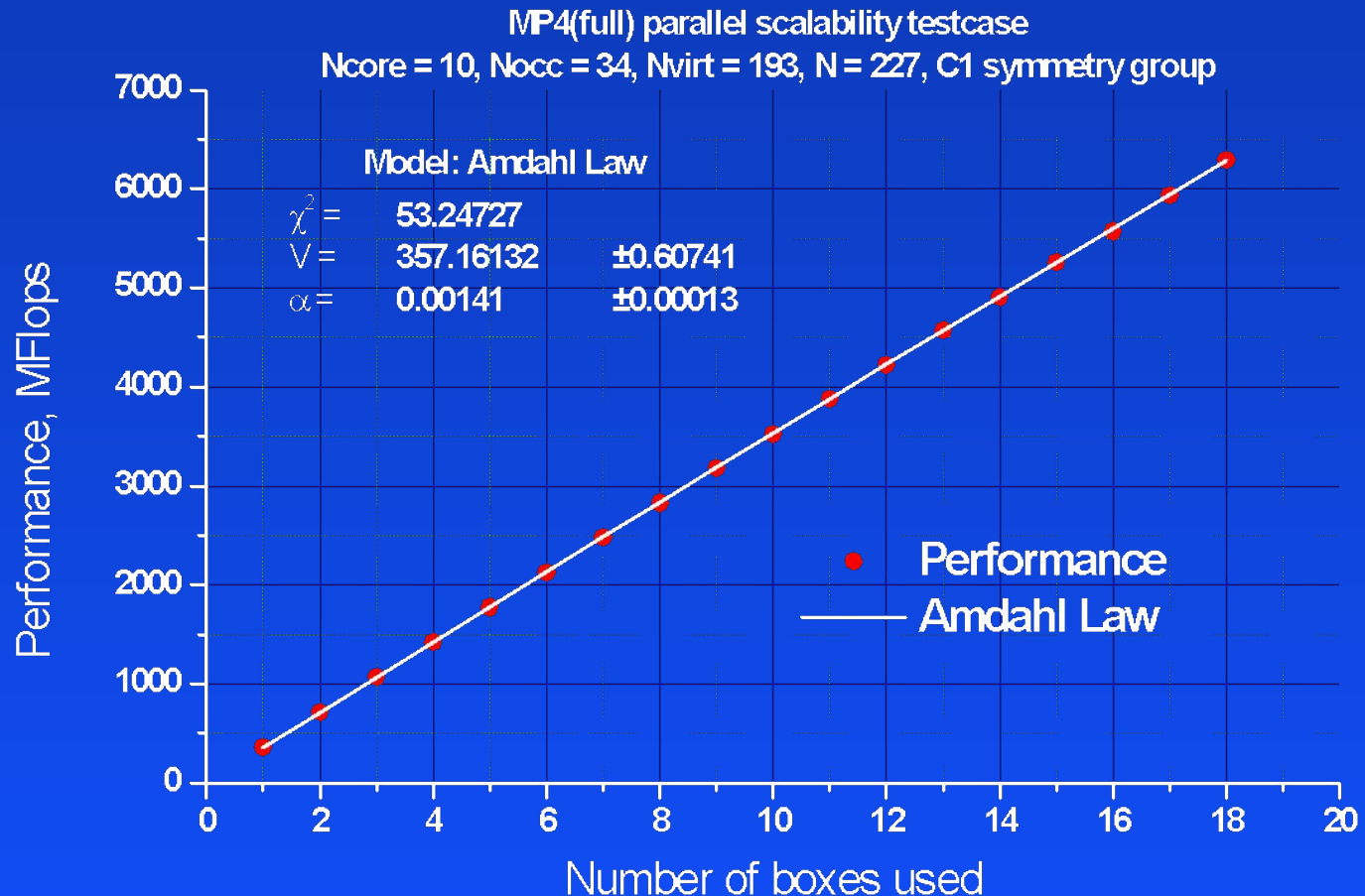
- Размерно-согласованная
- Наиболее простой из всех методов



# 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