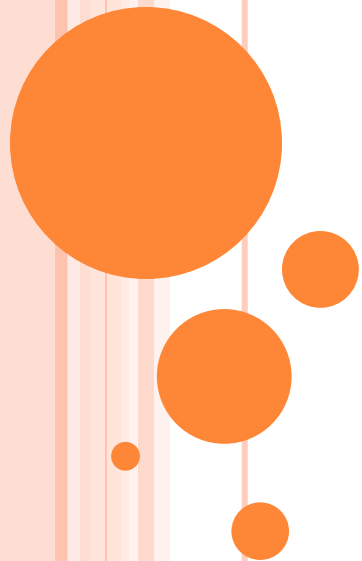
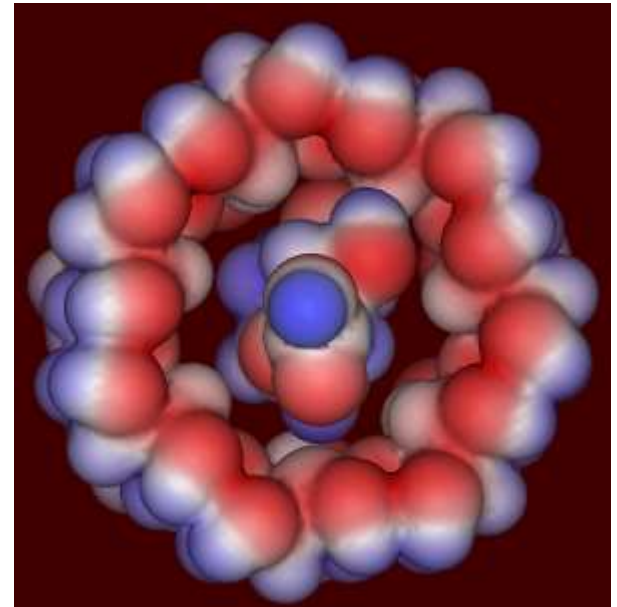


НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Квантово-химические расчёты



Алгоритмы и методы: Общая информация

Вычислительная нанотехнология (компьютерное моделирование наносистем) является самостоятельным и весьма эффективным методом познания закономерностей наномира. Она включает в себя фундаментальные знания и опытные данные.

Квантовая химия – область теоретической химии, которая изучает атомно-молекулярную структуру и электронное строение химических соединений, реакционную способность и химическую связь на основе методов квантовой механики, которая полно и достоверно описывает явления микромира на атомном и молекулярном уровне.

Важнейшее понятие квантовой химии - понятие **волновой функции (ВФ)**, характеризующей состояние химической системы и являющейся решением уравнения Шредингера. Зная волновые функции, можно вычислить распределение электронного заряда, моменты молекул, спектроскопические и резонансные характеристики молекул, рассчитать зонную структуру материала.

Для решения атомных и молекулярных задач методами квантовой механики необходимо осуществить переход от многоэлектронной волновой функции, зависящей от $3N$ переменных (где N – число электронов), к более простым представлениям.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}},$$

Гамильтониан многоэлектронного атома с n электронами:
 Z – заряд ядра

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right\} \psi_i(i) = \varepsilon_i \psi_i(i),$$

Одноэлектронное уравнение Хартри для i -го электрона

$$H_i(i)\psi_i(i) + \sum_{j=1}^n \left(2\psi_i(i) \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{12}} d\tau_2 - \psi_j(i) \int \frac{\psi_j(j)\psi_i(j)}{r_{12}} d\tau_2 \right) = \varepsilon_i \psi_i(i) \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Уравнение Хартри-Фока (добавлен «обменный» интеграл).

Метод Хартри-Фока (решения уравнения) – метод самосогласованного поля (ССП).

Недостатки: метод использует приближение независимых частиц и *однодетерминантную* волновую функцию, при этом межэлектронное взаимодействие учитывается как сумма взаимодействий каждого электрона со средней электронной плотностью остальных электронов.

Алгоритмы и методы: Метод молекулярных орбиталей

Волновая функция строится из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, которое создается всеми остальными электронами и всеми атомными ядрами, образующими молекулярный остов. В простейшем приближении молекулярную орбиталь можно представить как алгебраическую сумму (линейную комбинацию) всех M атомных орбиталей системы (ЛКАО):

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^M c_{i\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}).$$

Метод МО позволяет моделировать построение химических связей, а также определять структурные, электронные свойства атомов и молекул, в том числе на поверхности твердого тела.

$$\sum_{\nu=1}^M c_{i\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, M \quad \text{уравнение Рутаана}$$

$$F_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \mathbf{F} \chi_{\nu} d\mathbf{r} \quad \text{- элементы матрицы оператора Фока } \mathbf{F}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\mathbf{r} \quad \text{- интеграл перекрытия атомных орбиталей}$$

Эти уравнения лежат в основе практически всех основных методов расчета ab initio сложных молекулярной систем.

Алгоритмы и методы: Классификация

Расчётная задача

Методы “ab initio” (неэмпирические)
– производится численный расчёт ВФ.

- наиболее точные методы квантовой химии
- большая трудоёмкость расчётов (время расчёта растёт как n^4 где n – число базисных АО). В этой связи возможно применять только к системам, содержащим малое число частиц.

Полуэмпирические методы – вводятся приближения, сокращающие время расчётов, но, в то же время, хорошо адаптированные лишь для некоторых соединений.

- сокращается общее количество двухэлектронных интегралов
- некоторые интегралы не рассчитывают, а оценивают, опираясь на экспериментальные данные

Полуэмпирические методы не позволяют предсказать новые свойства, но позволяют быстро рассчитать характеристики практически известных соединений

Алгоритмы и методы: Ab initio

На практике для вычисления молекулярных орбиталей используют приближение Борна-Оппенгеймера, задают структуру молекулы в виде набора координат ядер, используют приближение МО ЛКАО, задают аналитические функции (базис) для аппроксимации АО, проводят последовательный самосогласованный квантово-химический расчет с вычислением всех необходимых интегралов. Учет симметрии рассчитываемой молекулы при этом существенно сокращает время расчета.

В качестве базисных функций можно использовать любые функции (плоские волны, слэйтеровские орбитали, гауссовы орбитали), которые будут хорошо описывать все детали электронного распределения. Аналитическая функция должна быть максимально близкой к радиальной составляющей АО атома водорода. Число базисных функций может быть различным.

Пример базисной функции орбитали гауссового типа в декартовых координатах:

$$G(\alpha, l, m, n; x, y, z) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{l+m+n} l!m!n!}{(2l)!(2m)!(2n)!}\right]^{1/2} \exp[-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)] x^l y^m z^n.$$

Точность неэмпирических методов зависит от выбранного метода расчета, базисного набора, которые определяются конкретной квантово-химической задачей, также точность зависит от имеющихся вычислительных ресурсов.

Алгоритмы и методы: Полуэмпирика

В полуэмпирических методах:

- Рассматривают взаимодействие валентных электронов с атомными остовами и вводят энергию отталкивания остовов. Поляризацией остовов пренебрегают.
- Выбирают минимальный базис, т.е. в МО учитываются только АО с главным квантовым числом, которое соответствует высшим заселенным электронами орбиталям изолированных атомов. Предполагают, что базисные функции образуют набор ортонормированных атомных орбиталей.
- Для двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов вводят приближение нулевого дифференциального перекрытия. Это резко снижает число вычисляемых двухэлектронных интегралов.

1. **Метод CNDO** игнорирует отличия в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами, не пригоден для расчёта молекул с неспаренными электронами.
2. **Метод MINDO/3** дает точность расчета теплот образования молекул ~ 10 ккал/моль для органических и элементоорганических соединений. Однако он не применим для расчёта ароматических и сопряженных углеводородов
3. **Методы INDO – ZINDO1** (современные) учитывают корреляцию электронов и охватывают почти всю таблицу Менделеева, с их помощью можно проводить расчеты полной энергии больших систем с несколькими низколежащими возбужденными состояниями, характеристики УФ- и видимого диапазонов спектра.

В целом методы MNDO плохо описывают водородные связи, свойства ионных соединений и молекул в электронно-возбужденных состояниях и энергии межмолекулярного взаимодействия

Алгоритмы и методы: Полуэмпирика

Дочерние методы MNDO:

1. **AM1** (Austin Model). В выражении для энергии взаимодействия остовов включены дополнительные члены, которые можно рассматривать как члены ван-дер-ваальсова отталкивания. Это улучшило точность определения энергий образования молекул и энергий водородных связей. Однако метод AM1 не описывает соединений с гипервалентными связями, завышает значение энергий диссоциации, активации молекул и барьер переноса протона.
2. **PM3** (Parameterised Model). Хорошо воспроизводит строение и энергетику гипервалентных соединений, хорошо воспроизводит геометрию молекул, водородную связь, теплоты образования, пригоден для расчета соединений переходных металлов. Однако завышает величину барьера переноса протона, энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия и непригоден для расчета потенциалов ионизации.
3. **RM1** – репараметризованный метод AM1. Его параметры определены по 1736 биологическим молекулам, содержащим атомы C, H, N, O, P, S, F, Cl, Br, I.
4. **PM5 и PM6** позволяют рассчитывать энергии межмолекулярного взаимодействия, водородной связи и переходных состояний органических реакций с химической точностью. В них усовершенствовано описание межостовного отталкивания, в атомный набор при расчете параметров включены щелочные, щелочно-земельные и переходные элементы. Ещё недостаточно апробированы на практике.

Алгоритмы и методы: Упрощения

Метод Хюккеля предложен в 1931 году. В этом методе принято π -электронное приближение, атомные орбитали образуют ортонормированный базис, пренебрегают всеми двухэлектронными кулоновскими и обменными интегралами, фиксированы матричные элементы оператора Фока, которые оцениваются на основании эмпирической информации.



Метод Хюккеля является качественным, т.е. он не способен дать информацию о трехмерной молекулярной структуре, его применение ограничивается предсказанием энергетики молекулярных орбителей сопряженных систем.

Методы молекулярной механики и молекулярной динамики лежат за пределами квантовой химии, но широко применяются на практике для объяснения механизмов химических явлений и процессов.

В методах ММ атомы рассматриваются как материальные точки, взаимодействие между которыми описываются законами классической физики, а параметры этих взаимодействий получают с помощью квантово-химических расчетов систем небольшого размера. Эти методы решают задачи нахождения устойчивых конфигураций систем, т.е. локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии.

Методы МД изучают изменения системы, происходящие при движении образующих ее частиц. Решая ньютоновские уравнения движения частиц, можно отслеживать эволюцию системы, на каждом шаге получая исчерпывающую информацию о положении частиц, их скоростях, энергиях, а также определять термодинамические характеристики системы. Методы МД позволяют найти траекторию движения атомов в силовом поле молекулы.

GAMESS: Общая информация

The General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS) is a general «ab initio» quantum chemistry package.

Mark Gordon's Quantum Theory Group,
Iowa State University

<http://www.msg.ameslab.gov/index.html>

Основное средство разработки: Fortran 77, Fortran 90
версии с 1994 по 2014 гг.

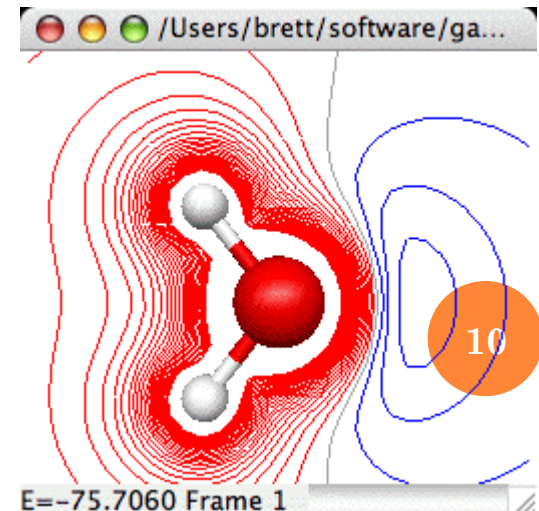
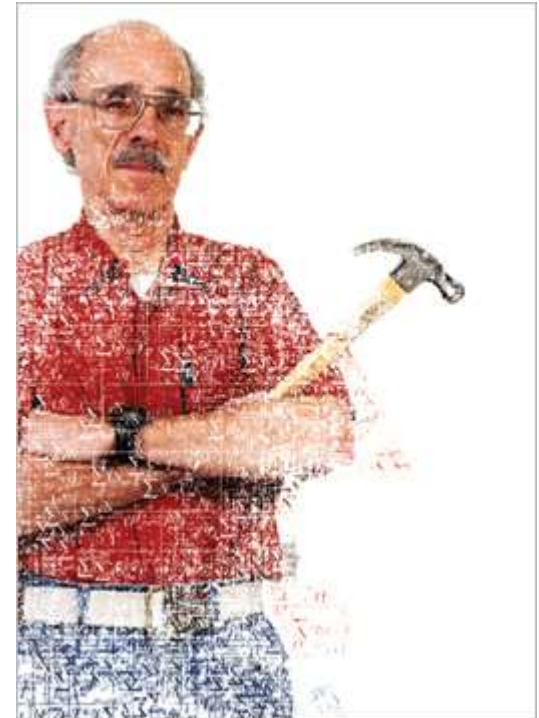
Состав продукта:

Gamess US – расчётная MPI программа для Linux,
Windows, OS X.

MacMolPlot – визуализатор

GamessQ – менеджер подготовки заданий

GAMESS



GAMESS: Общая информация: Возможности

Программа Gamess предназначена для расчёта физических характеристик молекулярных и нано-структур и описания механизмов химических реакций, например, таких как диссоциация и синтез.

Основные алгоритмы:

- ❖ Расчёт энергии системы методами: RHF, UHF, ROHF, GVB, MCSCF
- ❖ Расчёт энергии системы по теории возмущений: MP2, MP3, MP4 для однодетерминантных волновых функций и MP4-SPTQ... для многодетерминантных
- ❖ Расчёт энергии полуэмпирическими методами MNDO, AM1 или PM3 в рамках однодетерминантного приближения
- ❖ Расчёт физических характеристик наноструктур: энергия; дипольные, квадрупольные и октупольные моменты; электростатический потенциал; электрические полевые градиенты; электронная и спиновая плотности; заселенности связей
- ❖ Оптимизация геометрии молекулярной системы
- ❖ Поиск седловых точек на поверхности потенциальной энергии
- ❖ Расчёт Гесса энергии, вычисление с его помощью колебательных частот и интенсивностей инфракрасных (IR) спектров
- ❖ Поиск пути реакции между реагентами и продуктами
- ❖ Расчёт вероятности радиационных переходов
- ❖ Вычисление линейной поляризации молекулы

GAMESS: Подготовка входных данных

Входной файл состоит из командных блоков. Каждый блок отвечает за определённые функции вычислительного алгоритма, а также за выбор пути решения поставленной задачи.

Каждый блок начинается с новой строки. Структура блока:

<пробел>\$имя_блока

<ключ>=<значение> <ключ>=<значение> ...

\$END

Имя блока	Ключ	Значение	Описание
\$contrl	SCFTYP (тип детерминанта Слэтера)	=RHF	ограниченный метод Хартри Фока (закрытая электронная оболочка)
		=UHF	неограниченный метод Хартри Фока, (открытая электронная оболочка), очень медленный расчёт
		=ROHF	ограниченный метод Хартри Фока для систем с неспаренными электронами

В программе содержится около сотни различных блоков. Рассмотрим только наиболее важные блоки и переменные, описывающие молекулу, тип волновой функции, базисный набор, контроль стационарных точек и т.д. Если какие-либо параметры не указаны, им присваиваются значения по умолчанию.

GAMESS: Подготовка входных данных: Система команд

<i>Имя блока</i>	<i>Ключ</i>	<i>Значение</i>	<i>Описание</i>
\$contrl	RUNTYP (тип расчёта)	=ENERGY	расчет только полной энергии
		=GRADIENT	расчет полной энергии и ее первых производных
		=OPTIMIZE	градиентная оптимизация строения молекулы
		=HESSIAN	расчет полной энергии, ее первых и вторых производных, а также термодинамические расчеты
	EXETYP (способ расчёта)	=RUN	по умолчанию
		=CHECK	проверка требуемой памяти и правильности ввода команд
	ICHARG	=0 1, -1, 2, -2	заряд молекулы в единицах заряда, по умолчанию заряда нет
	MULT	=1 2,3	мультиплетность системы = $2S+1$, где S – суммарный спин системы. 1 – синглетное состояние; 2 – дублетное, 3 – триплетное.

GAMESS: Подготовка входных данных: Система команд

<i>Имя блока</i>	<i>Ключ</i>	<i>Значение</i>	<i>Описание</i>
\$contrl	COORD (тип системы коорд.)	=UNIQUE	«уникальные» координаты (по умолчанию – но используется весьма редко)
		=CART	декартовы координаты
		=ZMT	полярные координаты, или Z-матрица
	NPRINT	=7	стандартный вывод в LOG-файл
		=9	вывод матрицы зарядов и порядка связей
	MAXIT	=30	максимальное число итерационных циклов в процессе самосогласования
	NZVAR	=0	число степеней свободы системы – для декартовых координат =0. В случае Z-матрицы для нелинейных молекул равно $3N - 6$, где N – число атомов; для линейных – $3N - 5$.

GAMESS: Подготовка входных данных: Система команд

Имя блока	Ключ	Знач.	Описание
\$basis	GBASIS (определение базисного набора функций)	=STO	минимальный базисный набор Попла Значение K задается ключом NGAUSS и принимает значения 2, 3, 4, 5, 6. Может быть использован для расчетов молекул, содержащих атомы H – Xe
		=N21 =N31	валентно-расщепленные базисные наборы M-21G и N-31G. Значения M и N задается ключом NGAUSS, $M = 3$ (H – Xe) или 6 (H – Ar), $N = 4$ (H – Ne, P – Cl,) или 6 (H – Ar)
		=N311	базисный набор 6-311G Попла тройного расщепления. Ключ NGAUSS=6 (H – Ne), для Na – Ar используется базис МакЛина-Чандлера
		=DZV =TZV	базисные наборы Даннинга двойного (D) и тройного (T) расщепления. Могут быть использованы для расчётов молекул, содержащих атомы H – Kr (D) и Zn (T);
		=MNDO =AM1 =PM3	полуэмпирические методы. При выборе этих команд отпадает необходимость определения остальных ключей блока \$basis

GAMESS: Подготовка входных данных: Система команд

<i>Имя блока</i>	<i>Ключ</i>	<i>Знач.</i>	<i>Описание</i>
\$basis	NGAUSS	=6	число гауссовых функций (N). Этот параметр указывается только в сочетании с ключами GBASIS=STO (=2..6), N21, N31 (4..6) или N311 (6)
	NDFUNC	=0 1,2,3	число наборов поляризованных функций d-типа, добавленных в базисный набор для тяжёлых атомов. «Тяжелый» соответствует Na и последующим атомам для базисов STO и N21, в остальных случаях – начиная с Li.
	EXTFIL	=.TRUE.	базисный набор следует прочитать из внешнего файла. По умолчанию - .FALSE.
\$system	TIMLIM	=600	ограничение времени расчета, в минутах
	MWORDS	=...	максимальный объём оперативной памяти, используемый программой и измеряемый в миллионах машинных слов. Обычно устанавливается по факту ошибки при расчётах, связанной с нехваткой памяти.

GAMESS: Подготовка входных данных: Система команд

Имя блока	Строка	Описание
\$data	1	Имя блока, и ничего более
	2	Всегда – текстовый комментарий или пустая строка.
	3	Определяется точечная группа симметрии Первое значение - C1 , CS, CI, CN, CNV, CNH, S2N, DN, DNH, DND, T, TD, TH, O, OH. Второе значение - порядок главной оси вращения.
	4	Если группа C1 – строка пропускается. Во всех остальных случаях – пустая строка.
	5...	Определение положения каждого атома в молекуле
	последняя строка	\$end

Самый удобный способ - указать декартовы координаты x , y , и z для каждого атома молекулы. Данная опция устанавливается командой COORD=CART в группе \$contrl. В этом случае формат каждой строки, описывающей атом, в группе \$data имеет вид:

<обозначение атома> <заряд ядра> <знач. X> <знач. Y> <знач. Z>

GAMESS: Подготовка входных данных: Система команд

Иногда предлагаемые программой значения ключей могут не сочетаться с уже указанными и оказывать негативное влияние на ход решения, поэтому всегда запуском (длительного) расчёта необходимо проверять значения всех ключей во всех активных блоках

<i>Имя блока</i>	<i>Ключ</i>	<i>Знач.</i>	<i>Описание</i>
\$GUESS (выбор нач. конф. МО)	GUESS	=HUCKEL	в качестве начальных МО будут использоваться орбитали, полученные в приближении Хюккеля. Метод точный, но не работает при расчете сильно спин-возбужденных систем, когда число возбужденных электронов превышает число валентных.
		=HCORE	используется приближение невзаимодействующих электронов. Метод менее точный, чем приближение Хюккеля
		=MOREAD	начальные МО считываются из блока \$VEC файла исходных данных. Используется для высокоточных расчетов

GAMESS: Подготовка входных данных: Пример 1

```
$CONTRL RUNTYP=ENERGY SCFTYP=UHF MULT=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 DIFFSP=.FALSE. $END
$DATA Energy Carbon 2
C1
Carbon 6.0 0.0 0.0 0.0
Carbon 6.0 2.0 0.0 0.0
$END
```

GAMESS: Подготовка входных данных: Пример 2

```
$CONTRL SCFTYP=RHF  
RUNTYP=ENERGY UNITS=ANGS $END  
$SYSTEM TIMLIM=600  
MEMORY=200000 $END  
$SCF DIRSCF=.True. $END  
$GUESS GUESS=HUCKEL $END  
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6  
NDFUNC=1 $END  
$DATA  
test  
...  
$END
```

GUESS=HUCKEL, Задание типа начального орбитального приближения. Выбран метод Хюккеля – наиболее универсальный способ генерации начальных МО. Не позволяет оптимизировать геометрию и проводить молекулярно-динамические расчеты. Используется приближение невзаимодействующих электронов.

SCFTYP=RHF, Ограниченный метод Хартри-Фока. Применим только для замкнутых оболочек (нет неспаренных электронов). Нельзя использовать, если рассматриваются процессы, сопровождающиеся переносом электронов.

GAMESS: Подготовка входных данных: Пример 2

```
$CONTRL SCFTYP=RHF  
RUNTYP=ENERGY UNITS=ANGS $END  
$SYSTEM TIMLIM=600  
MEMORY=200000 $END  
$SCF DIRSCF=.True. $END  
$GUESS GUESS=HUCKEL $END  
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6  
NDFUNC=1 $END  
$DATA  
test  
...  
$END
```

GUESS=MOREAD. Начальные конфигурации МО считываются из блока \$VEC. Экономит время расчётов в случае, если файл inp сгенерирован из ранее полученного log-файла.

GBASIS=N31. Базисный набор Попла, применимость которого зависит от используемых в системе химических элементов и значения переменной NGAUSS, может использоваться для элементов: H-Ne, P-Cl (NGAUSS=4), H-He,C-F (NGAUSS=5), H-Ar (NGAUSS=6).

GAMESS: Подготовка входных данных: Пример 2

```
$CONTRL SCFTYP=RHF  
RUNTYP=ENERGY UNITS=ANGS $END  
$SYSTEM TIMLIM=600  
MEMORY=200000 $END  
$SCF DIRSCF=.True. $END  
$GUESS GUESS=HUCKEL $END  
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6  
NDFUNC=1 $END  
$DATA  
test  
...  
$END
```

NDFUNC=1 – количество дополнительных поляризационных d-функций, добавляемых к базисному набору для элементов, начиная с Li. В базисе HW дополнительные функции используются, начиная с Na.

DIRSCF=.True. – включено непосредственное вычисление самосогласованного поля (по умолчанию .False.)

GAMESS: Выходные данные

Основные структурные группы, на которые делится выходной файл:

- Подготовительная часть (до слов UHF SCF CALCULATION)
- Процедура самосогласования решения (Total Energy – полная энергия системы, показатели E Change (приращение по энергии на i -ом шаге) и Density Change (относительное изменение плотности) выполняют функцию контроля сходимости решения)
- Оптимизированные молекулярные орбитали (при перечислении орбитали располагаются в порядке возрастания энергии)
- Энергетические характеристики системы
 - WAVEFUNCTION NORMALIZATION – нормировка волновой функции
 - ONE ELECTRON ENERGY – одноэлектронный вклад в энергию системы
 - TWO ELECTRON ENERGY – двухэлектронный вклад в энергию системы
 - NUCLEAR REPULSION ENERGY – энергия взаимодействия ядер атомов друг с другом
 - TOTAL ENERGY – энергия системы
 - ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY – потенциальная энергия взаимодействия электронов друг с другом
 - VIRIAL RATIO (V/T) – соотношение между потенциальной V и кинетической энергиями T системы, т.е. проверка теоремы о вириале (соотношения $V + 2*T = 0$). **чем ближе отношение V/T к 2.0, тем точнее решение.**
- Физические характеристики системы

GAMESS: Выходные данные: Единицы измерения

Длина: По умолчанию – 1 Å; может быть 1Bohr (Бор) = 0.529177249 Å

Вес: 1 amu (atomic mass unit) = $1.6605402 \cdot 10^{-27}$ кг

Заряд: 1 electron = $1.602188 \cdot 10^{-19}$ Кл

Энергия: $1E_h \equiv 1\text{Hartree} = 27.2116 \text{ eV (эВ)} =$
 $= 4.3597 \cdot 10^{-18} \text{ Дж/молекула} \approx 2625,5 \text{ кДж/моль}$

Дипольный момент: 1Bohr electron = 2.541765 Debye (Д)

aspire invent achieve

- Ибрагимов И.М., Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем. Учебное пособие. Лань, 2010.
- Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. М.:БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. 496 с.