

Введение в методы расчетов электронной структуры молекулярных и твердотельных систем

Программу составил:

А.В. Олейниченко, канд. физ.-мат. наук

Аннотация

Курс позволяет научиться самостоятельно выбирать и реализовывать наиболее современные и эффективные методы квантовохимического моделирования электронной структуры и свойств веществ в газовой и твердой фазе с учётом особенностей конкретной задачи, а также правильно интерпретировать результаты расчетов и оценивать их погрешность.

В результате освоения курса обучающиеся получают представление о наиболее часто используемых в практических приложениях методах квантовохимического моделирования молекул и идеальных кристаллов, их точности, преимуществах, недостатках и области применимости. Особое внимание в курсе уделяется методу функционала плотности, который позволяет проводить моделирование относительно больших систем при сохранении разумной вычислительной стоимости расчёта.

Цель дисциплины

По результатам курса обучающиеся должны уметь самостоятельно выбирать и реализовывать наиболее эффективные методы квантовохимического моделирования электронной структуры и свойств веществ в газовой и твердой фазе с учётом особенностей конкретной задачи, а также правильно интерпретировать результаты расчетов и оценивать их погрешность.

Задачи дисциплины

Ознакомление обучающихся с наиболее часто используемых в практических приложениях методами квантовохимического моделирования молекул и идеальных кристаллов, их точности, преимуществах, недостатках и области применимости.

Содержание дисциплины

1. Электронное уравнение Шредингера и адиабатическое приближение

Атомная система единиц. Многоэлектронный гамильтониан и уравнение Шредингера для многоэлектронных систем. Электронный гамильтониан. Адиабатическое приближение, отделение колебательно-вращательной задачи. Поверхность потенциальной энергии.

Общий подход к решению уравнения Шредингера с полным молекулярным гамильтонианом. Коэффициенты неадиабатического связывания, их оценка по формуле Борна-Фока. Адиабатическое приближение, приближение Борна-Оппенгеймера и их границы применимости. Правило непересечения термов в двухатомных молекулах.

2. Детерминанты Слейтера

Многоэлектронные волновые функции. Вариационный принцип (основная идея). Спин-орбитали. Пространственные орбитали. Детерминанты Слейтера. Правила Слейтера для вычисления матричных элементов.

3. Метод Хартри-Фока для молекул

Однодетерминантное приближение. Формула для энергии в однодетерминантном приближении (Хартри-Фока). Обменный и кулоновский операторы, их физический смысл. Теорема Купманса.

Ограниченный и неограниченный варианты метода Хартри-Фока. Выражение для энергии в ограниченном варианте метода (RHF). Уравнения Хартри-Фока-Рутана (RHF) и подходы к их численному решению, оценка вычислительной сложности метода.

Использование гауссовых функций в качестве базисных, достоинства и недостатки. Основные принципы устройства базисных наборов для молекулярных расчетов. Сжатые и примитивные базисные наборы. Оптимизация параметров базисных наборов. Наиболее широко используемые базисные наборы.

Хартри-фоковский предел и энергия корреляции. Проблемы и ограничения метода Хартри-Фока. Модельная задача о диссоциации молекулы водорода. Неправильный диссоциационный предел при разрыве химических связей, статическая корреляция.

Особенности реализации расчета потенциальных кривых, энергий диссоциации и спектроскопических постоянных молекул методом Хартри-Фока в пакете программ Orca.

4. Учёт электронной корреляции

Динамическая корреляция. Асимптотическое поведение многоэлектронных волновых функций вблизи ядра и в пределе сближения электронов друг с другом. Многоэлектронные волновые функции. Понятие о методе многоконфигурационного самосогласованного поля (МК-ССП), его ограничениях и области применимости.

Многочастичная теория возмущений второго порядка MP2: выражение для энергии корреляции, область применимости метода. Преобразование молекулярных интегралов от атомного базиса к базису спин-орбиталей. Матрицы плотности. Функция электронной плотности. Спиновая плотность.

5. Теория функционала плотности для молекул

Выражения для средних значений операторов и полной энергии молекулы через матрицы плотности. Теория функционала плотности (DFT). Основные положения. Модель Томаса-Ферми и градиентные поправки к ней.

Метод Кона-Шэма. Обменно-корреляционный потенциал. Рабочие уравнения метода Кона-Шэма. Физический смысл кон-шэмовских орбиталей и их энергий. “Зоопарк” обменно-корреляционных функционалов и их классификация. Гибридные функционалы. Поправка на дисперсионные взаимодействия DFT-D. Системы с открытой оболочкой: функционалы спиновой плотности. Область применимости метода DFT.

6. Методы Хартри-Фока и функционала плотности для твёрдого тела

Краткое введение в квантовую химию для твердого тела. Группа трансляций, собственные значения оператора трансляции. Теорема Блоха. Кристаллические орбитали. Обратная решетка и первая зона Бриллюэна. Приведение кристаллических орбиталей к первой зоне Бриллюэна. Энергетические зоны. Блоховские функции, построенные из локализованных атомных орбиталей, их физический смысл.

Условия Борна-фон Кармана. Методы Хартри-Фока и функционала плотности для периодических систем. Базисы плоских волн.

Практикум – расчеты параметров элементарной ячейки и зонной структуры кристалла методом DFT в базисе плоских волн.