

**ZK z předmětu C9930 Metody kvantové chemie**  
**2. 6. 2014**

1. Třemi základními přímými nadstavbami metody Hartree-Fock jsou metody (vyberte právě jednu možnost)
- a) Konfigurační interakce, Coupled Cluster a Multikonfigurační SCF
  - b) Coupled Cluster, Multikonfigurační SCF a Multireferenční poruchová teorie
  - c) Multikonfigurační SCF, Multireferenční poruchová teorie a Multireferenční konfigurační interakce
  - d) Multireferenční poruchová teorie, Multireferenční konfigurační interakce a Multireferenční Coupled Cluster
  - e) Poruchová teorie, Konfigurační interakce a metoda Coupled Cluster

(1 bod)

1. *Celková energie molekuly je v Hartree-Fockově aproximaci rovna součtu energií jednotlivých obsazených spinorbitalů, jaderné repulzní energie a kinetické energie jader.*

Toto tvrzení

- a) Obecně platí
- b) Nikdy neplatí
- c) Platí pro jednoelektronové molekuly

(2 body)

1. Vysvětlete původ dodatečných členů v molekulovém Hartree-Fockově operátoru

$$\hat{F}(1) = \frac{-1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^n \hat{J}_j(1) - \sum_{j=1}^n \hat{K}_j(1)$$

ve srovnání s atomovým Hartreeho operátorem

$$\hat{H}(1) = \frac{-1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \hat{J}_1(1) + \sum_{j=2}^n \hat{J}_j(1)$$

(3 body)

2. (a) Vypočtete, kolik CGTF se používá ve [4s2p/2s] výpočtu molekuly C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH. (Údaj před lomítkem se vztahuje k atomům 2. periody, údaj za lomítkem k vodíku.)

(2 body)

(b) Vypočtete, kolik CGTF se používá v DZ (double zeta) výpočtu C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH.

(2 body)

3. Rozdíl mezi vlnovými funkcemi atomu vodíku (orbitaly H) a orbitaly STO spočívá v tom, že (vyberte jednu nebo více možností)

- (a) Orbitaly STO mají radiální uzly a orbitaly H je nemají
- (b) Orbitaly H mají radiální uzly a orbitaly STO je nemají
- (c) Orbitaly STO mají na jádře derivaci a orbitaly H nemají
- (d) Orbitaly STO obsahují, na rozdíl od orbitalů H, jako parametr  $\zeta$  efektivní náboj

3 body

1. Pro následující část výstupu pro výpočet H<sub>2</sub>O metodou RHF uveďte číslo MO který

- (a) je symetrický vzhledem k rotaci kolem dvojčetné osy a je vazebný *1 bod*
- (b) představuje orbital 1s kyslíku *1 bod*
- (c) je nejnižší neobsazený MO (LUMO) *1 bod*

Molecular Orbital Coefficients:

	1	2	3	4	5
	(A1)---O	(A1)---O	(B2)---O	(A1)---O	(B1)---O
Eigenvalues -	-20.24431	-1.26368	-0.61055	-0.45371	-0.39118
1 1 O 1S	0.99416	-0.23317	0.00000	-0.10312	0.00000
2 2S	0.02631	0.83750	0.00000	0.53567	0.00000
3 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
4 2PY	0.00000	0.00000	0.60732	0.00000	0.00000
5 2PZ	-0.00426	-0.12655	0.00000	0.77154	0.00000
6 2 H 1S	-0.00584	0.15777	0.44623	-0.28331	0.00000
7 3 H 1S	-0.00584	0.15777	-0.44623	-0.28331	0.00000

	6	7
	(A1)---V	(B2)---V
Eigenvalues --	0.59596	0.72647
1 1 0 1S	-0.13039	0.00000
2 2S	0.86308	0.00000
3 2PX	0.00000	0.00000
4 2PY	0.00000	0.98161
5 2PZ	-0.74632	0.00000
6 2 H 1S	-0.78799	-0.82908
7 3 H 1S	-0.78799	0.82908

2. Vyberte, co platí

1 bod

(a)  $\hat{S}_z \alpha = \frac{-1}{2} \hbar \beta$

(b)  $\hat{S}_z \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha$

(c)  $\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha$

1. Napište příklad excitovaného determinantu, který není vlastní funkcí operátoru  $\hat{S}^2$  a příklad lineární kombinace dvou excitovaných determinantů, která je vlastní funkcí operátoru  $\hat{S}^2$ .

3 body

2. Které maticové elementy jsou podle Brillouinova teorému v metodě konfigurační interakce vždy rovny nule? Které varianty metody CI se nejvíce využívají?

3 body

3. Obsahem variačního teorému je:

3 body

4. Napište výraz pro opravu energie v prvním řádu poruchové teorie

3 body

5. Kolik excitovaných determinantů můžeme vytvořit pro molekulu  $H_2$  v minimální bázi? Které z nich budou mít symetricky (prostorově i spinově) dovolenou interakci s determinantem základního stavu?

3 body

6. Vypočtete počet Slaterových determinantů v úplném CI výpočtu na  $CH_2SiHF$  v bázi 6-31G.

3 body

7. Která z metod v následujícím obrázku dává s největší pravděpodobností nejsprávnější disociační křivku molekuly vodíku? V čem spočívá problém metody RHF (restricted Hartree Fock), tj. proč je touto metodou odhadnutá disociační energie příliš vysoká?

4 body

### H-H Bond Dissociation of H<sub>2</sub>

