

**ZK z předmětu C9930 Metody kvantové chemie  
Vzorový test 2019**

- 1. Na základě výstupu z EHT výpočtu formaldehydu (tabulky uvedené níže) vyřešte následující podúkoly:**
- a) Použijte výstup k určení orientace molekuly vzhledem ke kartézským souřadnicím: Načrtněte polohu molekuly vzhledem k souřadným osám a očísľujte *atomy* podle jejich číslování ve výstupu.  
[2 body]
- b) Jaký je význam čísel ve sloupcích „exp“ a „H<sub>ii</sub>“?  
[4 body]
- c) Jak se v metodě EHT určují mimodiagonální elementy Hamiltoniánu, H<sub>ij</sub>?  
[1 bod]
- d) Odhadněte přibližnou velikost první ionizační energie formaldehydu v a.u. a v eV. [2 body]
- e) Použijte údaje o číslování *orbitalů* a překryvovou matici k přiřazení orbitálních nálepek 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> každému z deseti básových AO.  
[3 body]
- f) Použijte závěry z předchozích dvou cvičení a koeficienty v matici vlastních vektorů k načrtnutí MO, jež mají energie -0.756, -0.611, a -0.597 a.u. Které z nich jsou symetrické (S) a které antisymetrické (AS) vůči rovině molekuly?  
[5 bodů]
- g) Jaká je v této molekule Mullikenova překryvová populace mezi 2p<sub>π</sub> atomovými orbitály C a O, tj. mezi p orbitály C a O kolmými k rovině molekuly?  
[3 body]

- h) Pokud odstraníme elektron z MO 7, měla by se vazba C=O zkrátit anebo prodloužit?[1 bod]

**Tabulka 1.** Číslování atomových orbitalů a souřadnice atomů pro EHT výpočet na molekule formaldehydu.

AO	Atom	$n$	$l$	$(m)^a$	$x$	$y$	$z$	exp	$H_{ii}$
1	H-1	1	0	0	-0.55000 0	0.952600	0.000000	1.200	- 13.60
2	H-2	1	0	0	-0.55000 0	-0.95260 0	0.000000	1.200	- 13.60
3	C-3	2	0	0	0.000000	0.000000	0.000000	1.625	- 19.44
4	C-3	2	1	0	0.000000	0.000000	0.000000	1.625	- 10.67
5	C-3	2	1	1	0.000000	0.000000	0.000000	1.625	- 10.67
6	C-3	2	1	1	0.000000	0.000000	0.000000	1.625	- 10.67
7	O-4	2	0	0	1.220000	0.000000	0.000000	2.275	- 32.38
8	O-4	2	1	0	1.220000	0.000000	0.000000	2.275	- 15.85
9	O-4	2	1	1	1.220000	0.000000	0.000000	2.275	- 15.85
10	O-4	2	1	1	1.220000	0.000000	0.000000	2.275	- 15.85

<sup>a</sup>Hodnota  $(m)$  odpovídá pro reálné orbitaly  $p_x$  a  $p_y$  dvojici komplexních AO, jejichž lineární kombinací příslušný reálné orbitaly vznikly.

**Tabulka 2.** Vlastní hodnoty (a.u.) a obsazovací čísla pro formaldehyd.

Vlastní hodnota	Obsazovací číslo	Vlastní hodnota	Obsazovací číslo
E(1)= 1.039011	0	E(6) = -0.587488	2
E(2)= 0.472053	0	E(7) = -0.597185	2
E(3)= 0.314551	0	E(8) = -0.611577	2
E(4)= -0.342162	0	E(9) = -0.755816	2
E(5)= -0.517925	2	E(10)= -1.242836	2

Suma = -8.625654 a.u.

**Tabulka 3.** Překryvová matice. Čísla řádků a sloupců se vztahují k číslování AO v Tabulce 1.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.0000	0.1534	0.5133	0.0000	-0.2428	0.4204	0.0813	0.0000	-0.0729	0.0392
2	0.1534	1.0000	0.5133	0.0000	-0.2428	-0.4204	0.0813	0.0000	-0.0729	-0.0392
3	0.5133	0.5133	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3734	0.0000	-0.3070	0.0000
4	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2146	0.0000	0.0000
5	-0.2428	-0.2428	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.4580	0.0000	-0.3056	0.0000
6	0.4204	-0.4204	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2146
7	0.0813	0.0813	0.3734	0.0000	0.4580	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8	0.0000	0.0000	0.0000	0.2146	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.5279	0.7683	0.8924	0.0	-0.4281	-0.2016	0.0	-0.2141	-0.2721	0.0011
2	0.5279	0.7683	-0.8924	0.0	0.4281	-0.2016	0.0	0.2141	-0.2721	0.0011
3	-1.3964	-0.5553	0.0000	0.0	-0.0000	-0.0460	0.0	-0.0000	-0.4875	0.2550
4	0.0	0.0	0.0	0.9940	0.0	0.0	0.2456	0.0	0.0	0.0
5	-0.6043	1.1727	-0.0000	0.0	0.0000	0.2768	0.0	0.0000	0.2245	0.0685
6	0.0000	-0.0000	-1.2519	0.0	-0.3813	0.0000	0.0	-0.3179	0.0000	0.0000
7	0.8367	-0.4799	0.0000	0.0	0.0000	-0.0884	0.0	-0.0000	0.3066	0.8481
8	0.0	0.0	0.0	-0.4532	0.0	0.0	0.9181	0.0	0.0	0.0
9	-0.6960	0.3412	-0.0000	0.0	0.0000	-0.8317	0.0	-0.0000	0.3327	0.0252
10	-0.0000	0.0000	0.2511	0.0	0.6475	0.0000	0.0	-0.7600	-0.0000	-0.0000

**Tabulka 5.** Vlastní vektory

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.6876	-0.0702	0.2920	0.0	0.1134	0.3890	-0.0210	0.0	-0.0225	-0.0180
2	-0.0702	0.6876	0.2920	0.0	0.1134	0.3890	-0.0210	0.0	-0.0225	-0.0180
3	0.2920	0.2920	0.6097	0.0	0.0	0.0	0.1058	0.0	0.1443	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.1207	0.0	0.0	0.0	0.1936	0.0	0.0
5	0.1134	0.1134	0.0	0.0	0.2634	0.0	0.1876	0.0	0.1880	0.0
6	0.3890	0.3890	0.0	0.0	0.0	0.4929	0.0	0.0	0.0	-0.0046
7	-0.0210	-0.0210	0.1058	0.0	0.1876	0.0	1.6420	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.1936	0.0	0.0	0.0	1.6857	0.0	0.0
9	-0.0225	-0.0225	0.1443	0.0	0.1880	0.0	0.0	0.0	1.6061	0.0
10	-0.0180	-0.0180	0.0	0.0	0.0	-0.0046	0.0	0.0	0.0	1.9939

**Tabulka 6.** Mullikenovy překryvové populace pro 12 elektronů

1. Níže je uvedena část výstupu z HF výpočtu na molekule H<sub>2</sub>O programem Gaussian 03. Ze 7 bázevých orbitalů (v řádcích) vzniklo 7 molekulových orbitalů (ve sloupcích).

```

Molecular Orbital Coefficients:
      1          2          3          4          5
      (A1)--0    (A1)--0    (B2)--0    (A1)--0    (B1)--0
Eigenvalues --  -20.24431  -1.26368  -0.61055  -0.45371  -0.39118
1 1  0  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

```

Doplňte:

- (a) Který z obsazených valenčních orbitalů má největší váhu na atomech vodíku.

(1 bod)

**MO 7 (největší koeficienty na atomech H (-0.82 a +0.82))**

- (b) Který z obsazených valenčních orbitalů představuje čistě nevazebný el. pár kyslíku:

(1 bod)

**MO 5 (čistý 2px orbital kyslíku)**

- (c) Jak velká báze byla pro daný výpočet použita (minimální, double zeta, triple zeta ...):

(1 bod)

**Minimální báze.**

- (d) Proč se MO 1 od ostatních MO výrazně liší v energii:

(1 bod)

**Jedná se o 1s (tj. vnitřní) orbital atomu O. Ostatní orbitály jsou složeny z valenčních orbitalů jednotlivých atomů.**

- (e) Kvalitativně načrtněte složení MO 3 a 7.

(2 body)

MO 3:



MO 7:



1. Porovnejte tvar vlnové funkce molekuly  $H_2$  ve tvaru Hartreeho součinu a ve tvaru Slaterova determinantu. Tj. zapište Hartreeho součin a Slaterův determinant pro molekulu  $H_2$  tak, že prostorovou část vazebného MO označíte  $\sigma_g$ , spin  $\alpha$  resp.  $\beta$  označíte absencí resp. přítomností pruhu nad prostorovou částí a elektrony označíte nálepkami 1 a 2.

Hartreeho součin:  
body]

Slaterův determinant:

[3

V čem je problém Hartreeho součinu z hlediska symetrie vlnové funkce?

[1 bod]

2. Napište, jak lze v Hartree-Fockově aproximaci vyjádřit celkovou energii pomocí jednoelektronových energií.

[2 body]

3. Použijte data v Tabulce 7 k vypočtení teoretických přechodových energií pro ion  $Ne^+$ , jsou-li elektrony  $1s$  a  $2s$  excitovány na hladinu  $2p$ . Teoretické přechodové energie určete všemi třemi možnými způsoby. (Koopmans,  $\Delta SCF$ , Experiment).

Experimentální hodnoty jsou:  $2p \leftarrow 2s$ , 0.989 a.u.;  $2p \leftarrow 1s$ , 31.19 a.u.

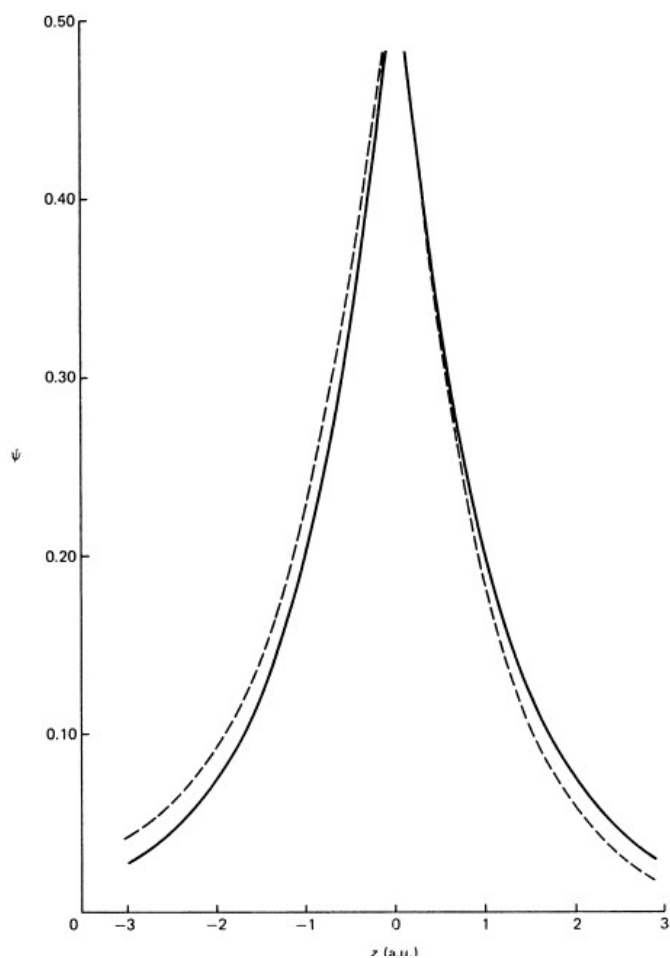
**Tabulka 7.** Ionizační energie neonu.

Konfigurace iontu	Ionizační potenciál (a.u.)		
	Koopmans	$\Delta SCF$	Experiment
$1s\ 2s^2\ 2p^6$	32.7723	31.9214	31.98
$1s^2\ 2s\ 2p^6$	1.9303	1.8123	1.7815
$1s^2\ 2s^2\ 2p^5$	0.8503	0.7293	0.7937

[6 bodů]

4. Pro aplikaci variační metody na výpočet polarizovatelnosti atomu H v základním stavu, vloženého do uniformního vnějšího elektrického pole ve směru osy z, určete (vždy 2 body)

a) Vyjádříme – li zkušební vlnovou funkci ve tvaru  $\psi(c_1, c_2) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ , které atomové orbitály  $\phi_1, \phi_2$  budou tvořit bázi ?



b) Jak vypadá obecný vztah pro výpočet zkušební energie  $E$  odpovídající zkušební vlnové funkci  $\psi$  ?

c) Co musí platit pro  $\frac{\partial c_1}{\partial E}$  a  $\frac{\partial c_2}{\partial E}$  v případě minimální hodnoty  $E$  ?

d) Vyjádřete slovně, co je znázorněno na přiloženém grafu.

1. a) Které maticové elementy jsou podle Brillouinova teorému v metodě konfigurační interakce vždy rovny nule? Které maticové elementy jsou naopak dominantní?
- b) V čem je hlavní problém výpočtů úplnou konfigurační interakcí?
- c) V čem je hlavní problém výpočtů zkrácenými metodami CI, např. CISD?  
(3 body)

1. a) Napište výraz pro opravu **energie** v prvním řádu poruchové teorie. (1 bod)

b) Napište vztah pro výpočet opravy energie v prvním řádu pro elektron v nekonečně hluboké potenciálové jámě délky  $L$ , na niž aplikujeme poruchu  $\hat{H}' = \frac{ux}{L}$ , přičemž

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{2}}{L} \sin \frac{\pi x}{L} .$$

Vzniklý integrál nedopočítávejte!

(3 body)

1. a) Napište všech šest spinově přizpůsobených lineárních kombinací Slaterových determinantů, které můžeme vytvořit pro molekulu  $H_2$  v minimální bázi. (3 body)

b) Které z nich budou mít symetricky (prostorově i spinově) dovolenou interakci s determinanem základního stavu? ; (1 bod)

(3 body)

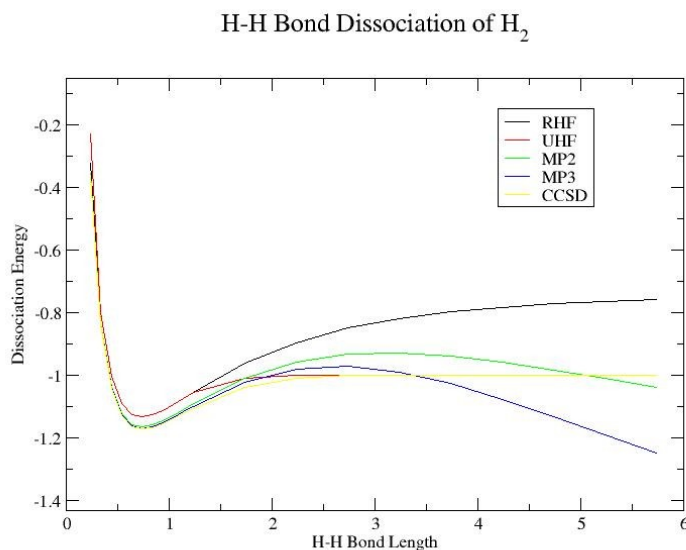
2. Výpočet na atomu Li se třemi fyzikálně přijatelnými variačními funkcemi poskytl následující hodnoty variačního integrálu:  $-203.2$  eV,  $-192.0$  eV, a  $-201.2$  eV. Skutečná energie základního stavu atomu Li musí tedy být

a)  $\leq -203.2$  eV      b)  $\geq -192.0$  eV      c)  $\leq -201.2$  eV      d)  $\geq -203.2$  eV

(1 bod)

3. A] Která z metod v následujícím obrázku dává s největší pravděpodobností nejsprávnější disociační křivku molekuly vodíku?

2 body



B] V čem spočívá problém metody RHF (restricted Hartree Fock), tj. proč je touto metodou odhadnutá disociační energie příliš vysoká?

1. Číme se liší metoda coupled cluster od metody konfigurační interakce?

(3 body)