

C9930, 10. lekce, 15. 5. 2020

konzultace s řešením úloh k této lekci:

St 20.5., 12.00 (prosím přihlásit do Út 19. 5. , 24.00)

Celková elektronová energie v HF-SCF

Báze

HF limita a korelační energie

Koopmansův teorém

Lowe, Quantum Chemistry, Kapitola 11:

11-7

11-8

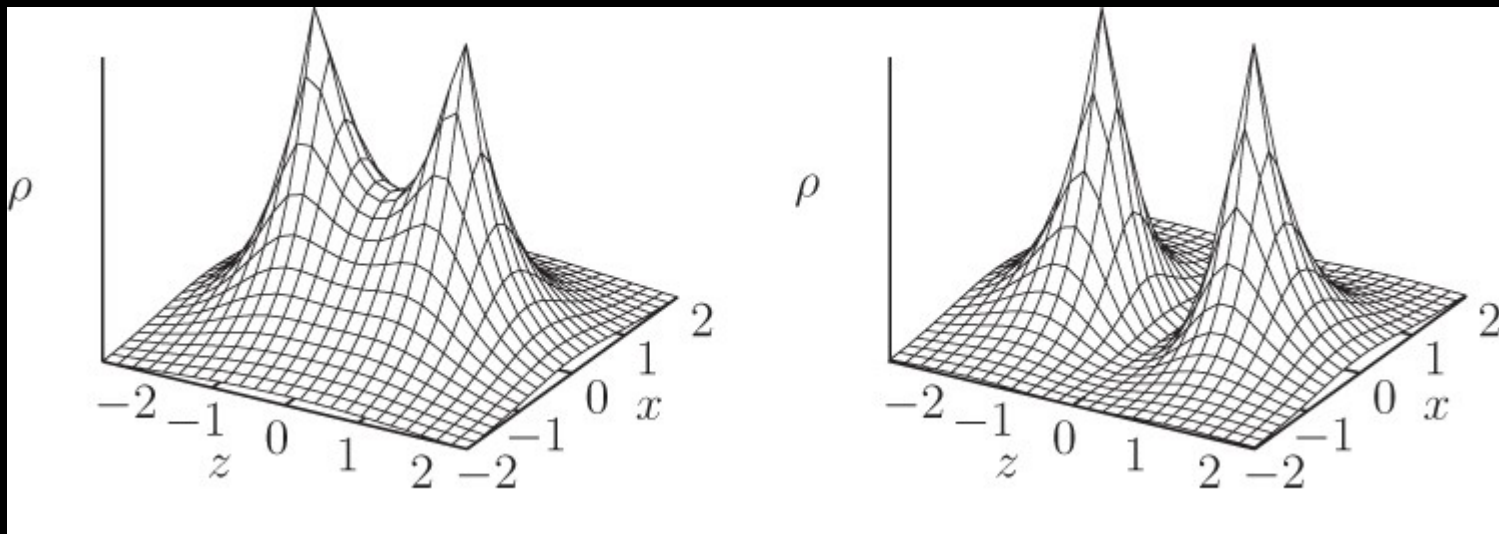
11-9 a 11-10

11-11

11-7 Celková elektronová energie v HF-SCF

Orbitální energie a Coulombovské integrály pro H_2

$$\epsilon_{\sigma_g} = -0.619 \text{ a.u.} \quad \epsilon_{\sigma_u} = +0.401 \text{ a.u.}$$



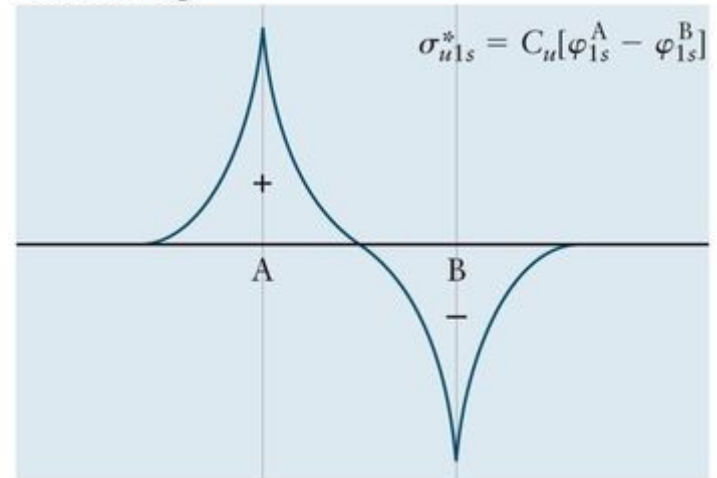
$$\iint \sigma_g(1)\sigma_g(2)(1/r_{12})\sigma_g(1)\sigma_g(2)dv(1)dv(2) = 0.566 \text{ a.u.}$$

$$\iint \sigma_u(1)\sigma_u(2)(1/r_{12})\sigma_u(1)\sigma_u(2)dv(1)dv(2) = 0.582 \text{ a.u.}$$

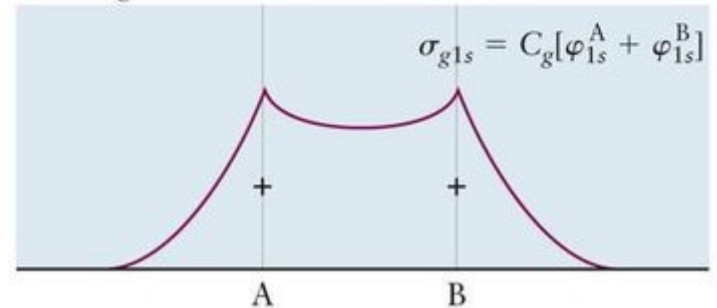
$$\iint \sigma_g(1)\sigma_u(2)(1/r_{12})\sigma_g(1)\sigma_u(2)dv(1)dv(2) = 0.558 \text{ a.u.}$$

Výměnný integrál pro H_2 (přispívá k energii pro excitovaný stav)

Antibonding

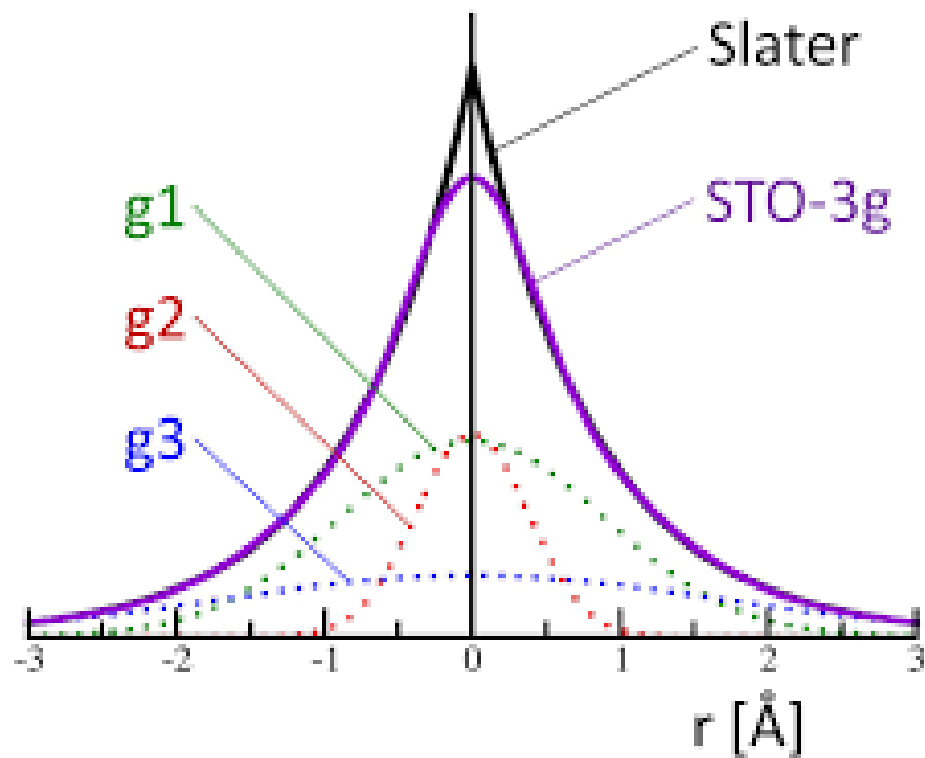


Bonding



$$\iint \sigma_g(1)\sigma_u(2)(1/r_{12})\sigma_g(2)\sigma_u(1)dv(1)dv(2) = 0.140 \text{ a.u.}$$

11-8 Báze



11-9, 11-10 HF limita a korelační energie

11-11 Koopmansův teorém



Tjalling C. Koopmans

Doplnění tématu vůči přednášce,
zadání cvičení

11-8 Báze

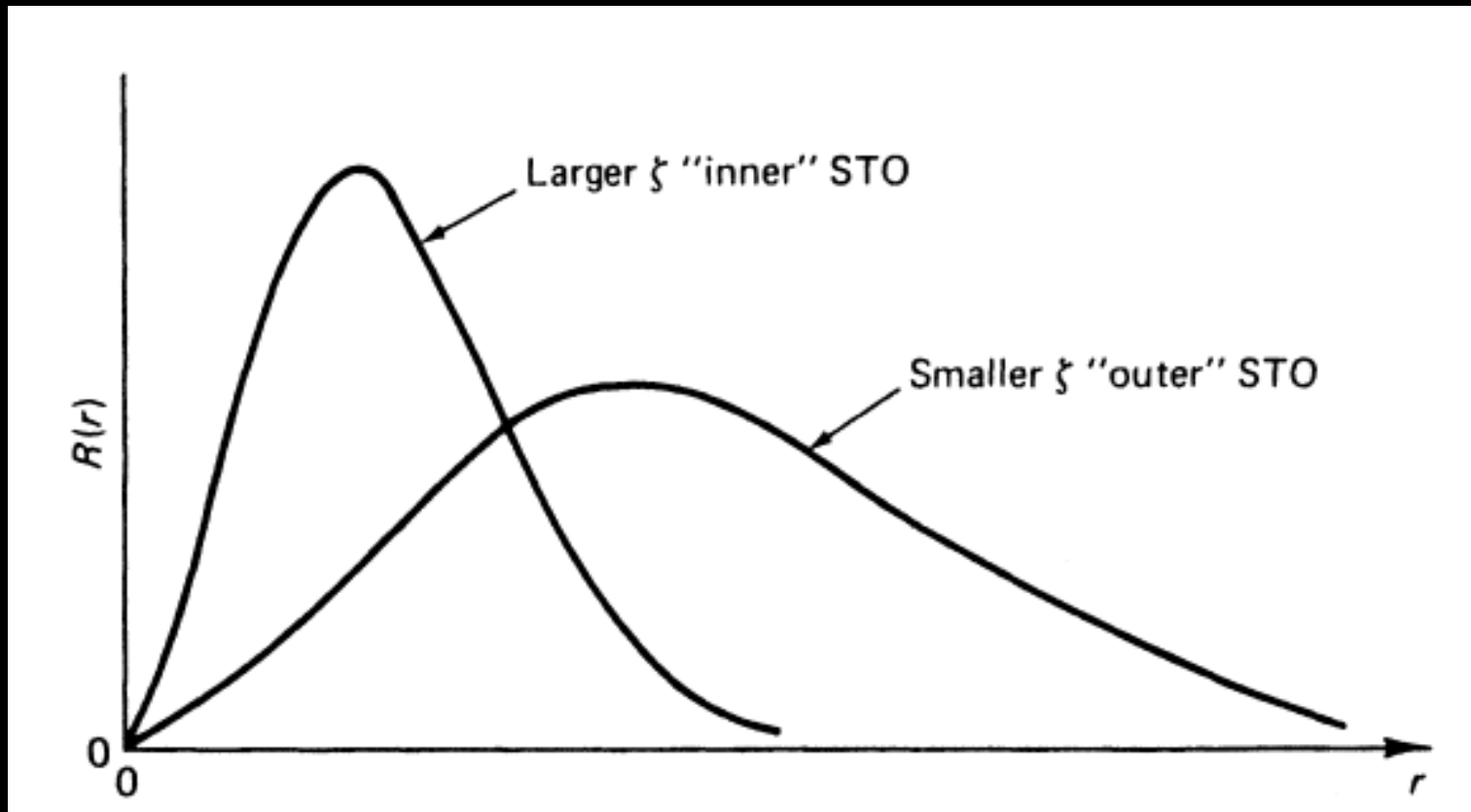
Existují dvě důležitá kritéria vhodnosti bází (=sad bazových funkcí) pro *ab initio* výpočty:

1. Schopnost popsat vlnovou funkci natolik dobře, aby byly získány chemicky použitelné výsledky.
2. Rozumná přesnost výpočtů maticových elementů Fockova operátoru a překryvu v reálném čase.

Obr. 11-1. Radiální funkce $R(r) = r \exp(-\zeta r)$ pro STO typu 2p.

Větší hodnota ζ poskytuje STO více kontrahovaný kolem jádra.

Source: <http://www.chemed.utoronto.ca/~mccarty/>



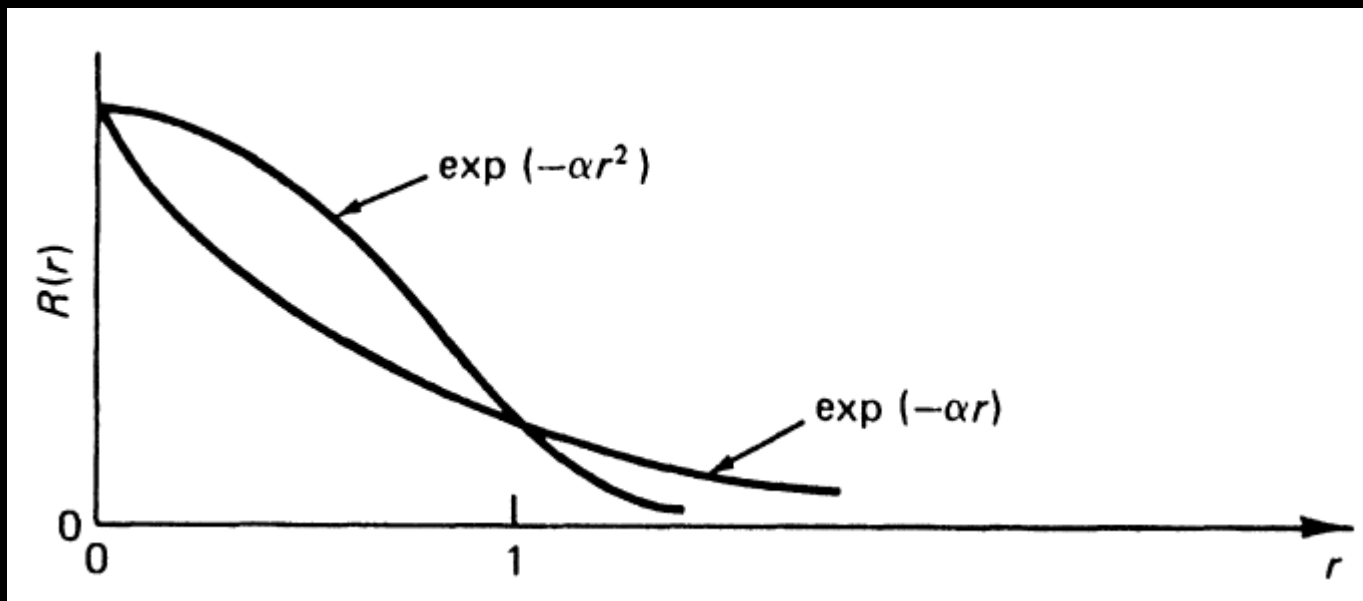
Polarizace a polarizační funkce

- Polarizace = obvyklé rozšíření báze o funkce s vyšším momentem hybnosti, než odpovídá valenčním AO. Těmto funkcím pak říkáme polarizační.
- Zahrnutím polarizačních funkcí může být náboj přesouván *do* nebo z vazebných oblastí novými způsoby.
- Typicky se jedná o p orbitaly pro vodík, d orbitaly pro nižší p -prvky a f orbitaly pro d -prvky.

Obr. 11-2. Radiální závislost vodíkových a gaussovských funkcí.

S použitím Gaussovských funkcí jsou spojeny dva problémy:

1. V bodě $r = 0$ na rozdíl od vodíkových orbitalů typu s nemají „špičky“.
2. Pro velká r klesají rychleji než vodíkové funkce.



Primitivní a kontrahované Gaussovské funkce

Každý STO (fungující v rámci lineární kombinace jako „bloček náhrady“ za orbitály typu H) je dále rozvinut jako lineární kombinace několika gaussovských funkcí. Tyto jsou charakterizovány exponenty α ve výrazu $\exp(-\alpha^2)$ a nazývají se **primitivní gaussiány**.

Často je výhodné do lineární kombinace, která má „představovat“ určitý STO, vybrat určitý počet primitivních gausiánů, zoptimalizovat jejich **exponenty α** a **koefficienty** v lineární kombinaci, a získané vyjádření STO pro účely dalších výpočtů „zmrazit“.

Primitivní gausiány: **kontrahované gaussovské funkce** // [https://www.youtube.com/watch?v=U1111111111](#)

Nejfrekventovanější báze v literatuře

DZP	double- ζ (obvykle Gaussovská, může však být i Slaterovská) báze s polarizací
STO-3G	Každý STO je aproximován jako lineární kombinace tří primitivních gausiánů.
6-31G	Každý STO pro vnitřní slupky je aproximován jednou CGTF složenou ze 6 primitivních Gausiánů; každý valenční STO je rozštěpen na vnitřní a vnější část (double- ζ), z nichž vnitřní je CGTF ze 3 gausiánů a vnější 1 gausiánem.
6-31G*	Báze 6-31G doplněná o 1 sadu orbitalů typu d pro všechny těžké atomy (atomy mimo H, He).
6-31G**	Báze 6-31G* doplněná o 1 sadu orbitalů typu p na H a He. Dobrá pro systémy, kde je H můstkovým atomem, jako např. v diboranu nebo v H-vazbách.
6-31+G**	Báze 6-31G** doplněná o jednu difúzní funkci typu s a jednu sadu difúzních funkcí typu p pro všechny těžké atomy. Umožňuje reprezentovat difúzní elektronové distribuce, jak např. v aniontech.

Bázové funkce: příklad

(Ira N. Levine, Quantum Chemistry, 6th Edition, str. 484-5)

- Využijeme portál <https://www.basissetexchange.org/> k nalezení báze 3-21G pro atom kyslíku ve formátu programu Gaussian.
- Po volbě báze v seznamu vlevo, kliknutí na symbol atomu v PT, volbě formátu výpisu dole pod PT a kliknutí na „Get Basis Set“ byste měli uvidět stejný výpis jako na následující straně. Na dalších snímcích je popsáno, jak zápisu báze rozumět.

```
!-----  
! Basis Set Exchange  
! Version v0.8.12  
! https://www.basissetexchange.org  
!-----
```

```
! Basis set: 3-21G  
! Description: 3-21G Split-valence basis set  
! Role: orbital  
! Version: 1 (Data from Gaussian 09)  
!-----
```

```
0 0  
S 3 1.00  
    0.3220370000D+03    0.5923939339D-01  
    0.4843080000D+02    0.3514999608D+00  
    0.1042060000D+02    0.7076579210D+00  
SP 2 1.00  
    0.7402940000D+01   -0.4044535832D+00    0.2445861070D+00  
    0.1576200000D+01    0.1221561761D+01    0.8539553735D+00  
SP 1 1.00  
    0.3736840000D+00    0.1000000000D+01    0.1000000000D+01
```

```
****
```


- „O“ v prvním řádku značí atom kyslíku. Číslo 0 vedle je vyžadováno QCH programem, znamená, že báze bude aplikována na všechny atomy kyslíku molekule.
- „S“ a „3“ na druhém řádku značí, že následuje CGTF typu s složená ze 3 primitivních gaussiánů. 1.00 je škálovací faktor, který, je-li roven 1, může být ignorován.

První a druhý sloupec v následujících třech řádcích udávají pořadí orbitální exponenty a kontrakční koeficienty. Velké hodnoty těchto exponentů ukazují, že se jedná o AO vnitřní slupky (1s). CGTO pro orbital 1s je tedy (s přesností na 6 platných číslic)

$$1s = 0.059239 g_0(322.037) + 0.351500 g_1(19.4308) + 0.797658 g_2(10.4236)$$

kde $g_0(322.037)$ značí normovaný primitivní gaussián typu s s orbitálním exponentem 322.037.

- „SP“ a „3“ na šestém a devátém řádku značí, že následují orbitální exponenty a kontrakční pro CGTF typu s a p . Ty odpovídají valenčním AO $2s$ a $2p$. Báze 3-21G používá stejné orbitální exponenty pro AO $2s$ a $2p$ kvůli urychlení výpočtů.
- První sloupec čísel udává orbitální exponenty a druhý a třetí sloupec udávají kontrakční koeficienty.

Cvičení 10.1 (vztahuje se k předchozímu příkladu)

Zapište, jakými lineárními kombinacemi jsou vyjádřeny valenční CGTF $2s'$, $2p_x'$, $2s''$, $2p_x''$, kde jeden nebo dva apostrofy znamenají vnitřní nebo vnější valenční CGTF. Úhlové části funkcí neřešte.

Cvičení 10.2 (vztahuje se k předchozímu příkladu)

Pokuste se vysvětlit, proč je pro orbital $2s'$ jeden koeficient kladný a druhý záporný.

Cvičení 10.3 (k tématu báze)

Pro molekulu C_4H_9OH určete počet CGTF použitých při výpočtu s každou z následujících bází:

(a) STO-3G, (b) 6-31G, (c) 6-31G*, (d) 6-31G**, (e) 6-31+G**

11-11 Koopmansův teorém

- V přednášce jsme Koopmansův teorém ilustrovali na příkladu atomu He.
- Obecně lze podle Koopmansova teorému ionizační energii neutrálního atomu, I_k^0 pro ionizaci z MO ϕ_k vyjádřit jako

$$I_k^0 = E_k^+ - E = -\epsilon_k \quad (11-28)$$

- Vztah (11-28) je ve skutečnosti splněn pouze přibližně.
- Jedním z důvodů je předpoklad, že dvojně obsazené SCF MO získané variačním výpočtem na neutrální molekule budou vhodné i pro MO kationtu.
- Ve skutečnosti tyto MO minimalizují energii neutrálního atomu, ale pro kation poskytují energii příliš vysokou. Proč?

- Z tohoto důvodu předpokládáme, že ionizační energie určené pomocí Koopmansova teorému budou vyšší než ionizační energie vypočtené pomocí dvou **nezávislých SCF výpočtů** na neutrálním atomu a kationtu, které symbolizujeme jako **Δ SCF**.
- Druhým důvodem pouze přibližné platnosti vztahu (11-28) je zanedbání elektronové korelace v metodě SCF.

Cvičení
10.4

Použijte data v Tabulce 11-1 k rozkladu chyb v ionizačních energiích pro příslušné 3 stavy na příspěvky díky

- zanedbání elektronové korelace
- chyby díky nezapočtení elektronové relaxace po ionizaci.

TABULKA 11-1 Ionizační energie (v elektronvoltech) vody z experimentu a výpočtů metodou HF-SCF .

Stav kationtu	Exp ^a	SCF (blízko limity HF) ^b	
		Koopmans	Δ SCF
2B_1	12.62	13.79	11.08
2A_1	14.74	15.86	13.34
2B_2	18.51	19.47	17.61

Interpretační otázky:

Proč jsou ionizační energie určené pomocí Δ SCF naopak nižší než experimentální hodnoty?

Jak je možné, že první dva ionizační potenciály korelují s experimentem lépe v případě „Koopmans“ než v případě „ Δ SCF“ ?

Cvičení

10.5

Použijte data v Tabulce 11-3 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, ΔSCF , Experiment).

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

TABLE 11-3 Ionizační energie neonu.

Konfigurace iontu	Ionizační potenciál (a.u.)		
	Koopmans	ΔSCF	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