

# Kvantová teorie molekul – elektronová struktura

*Devatenácté století bylo známo jako věk strojů,  
dvacáté století vstoupilo do historie jako věk informací.  
Domnívám se, že dvacáté první století bude kvantovým věkem.*

Paul Davies, 1996

*Myslím, že mohu s jistotou říci,  
že kvantové mechanice nerozumí nikdo.*

Richard Feynman, 1967

# 1.

**Variační metoda,  
prostá (HMO) a  
rozšířená (EHT) Hückelova metoda,  
Z-matice,  
Mullikenova populační analýza.  
Metoda selfkonzistentního pole.  
Slaterův determinant.  
Metody funkcionálu hustoty.**

## Opakování základů kvantové chemie...

**Stacionární Schrödingerovy rovnice** je operátorová rovnice. Vystupuje v ní operátor celkové energie – **Hamiltonův operátor**. Konkrétní tvar Hamiltonova operátoru závisí na tom, jakou molekulu (nebo atom) popisujeme. Pro konkrétní problém vyplývá ze zadaného Hamiltonova operátoru řešení Schrödingerovy rovnice (SR). Tímto řešením je jak **spektrum vlastních hodnot energie** tak (úplná) sada (ortonormálních) **vlastních funkcí**. Vlastní hodnoty energie odpovídají hodnotám, které můžeme získat **měřením**. Vlastní funkce popisují přípustné stavy, obsahují veškerou informaci, kterou lze o dané molekule (atomu) zjistit experimentem. Čtverec vlastní funkce udává **hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronů**.

S výjimkou částic s jedním elektronem nemá SR analytické řešení. Numerické řešení složitého problému musí být spojeno s aproximacemi. Tři nejčastěji používané **aproximace** jsou tyto:

- **adiabatické přiblížení** (zanedbání kinetické energie jader),
- předpoklad, že vlastní funkce můžeme vyjádřit pomocí **orbitalů** (závislých na souřadnicích jediného elektronu; nejčastěji **MO LCAO**) a
- **SCF** – (metoda selfkonzistentního pole) pro výpočet elektronové repulze.

---

Podle nároků na přesnost (u větších molekul dokonce na proveditelnost) výpočtu musíme použít dalších aproximací a speciálních **metod řešení SR**.

Široce používanou metodou je **variační metoda** založená na variačním principu.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \dots \quad \hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \langle \text{DIRAC} \rangle$$

$\Rightarrow$  vlastní hodnoty energie a vlastní funkce;  ~~$E = \frac{\hat{H}\psi}{\psi}$~~

$$\int \psi^* \hat{H}\psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau \quad \dots \quad \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E \langle \psi | \psi \rangle$$

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad \dots \quad E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

je-li  $\int \psi^* \psi d\tau = 1 \Rightarrow$  (NORMALIZACE)

$$E = \int \psi^* \hat{H}\psi d\tau \quad \dots \quad \boxed{E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}$$

$$E_j = \langle \psi_j | \hat{H} | \psi_j \rangle; \quad E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$$

( $\psi_0, \psi_1, \dots$  ortogonální, normalizované a tvoří úplnou sadu)

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = 0 \text{ pro } i \neq j, \quad \delta_{ij} = 1 \text{ pro } i = j$$

## Variační princip

$$\begin{aligned} \varphi = \sum_i c_i \psi_i &\rightarrow E_{zk} = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \psi_i | E_j | \psi_j \rangle = \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \boxed{\sum_i c_i^* c_i E_i = E_{zk} \geq E_0} \quad \{ \langle \varphi | \varphi \rangle = 1; c_i^* c_i \geq 0 \} \end{aligned}$$

# Rozšířená Hückelova metoda (EHT, R. Hoffmann 1963)

báze AO  $\chi_\mu \equiv \text{AO} \dots \{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_m\} \dots (1, 2, \dots, \mu, \dots, \nu, \dots, m)$

normalizované:  $\int |\chi_\mu|^2 d\tau = \langle \chi_\mu | \chi_\mu \rangle = 1$ ;  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \in \langle -1; 1 \rangle$  (nejsou ortogonální, překrývají se)

MO LCAO  $\psi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + \dots + c_{mi}\chi_m = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_\mu$

MO normalizované a ortogonální (jsou řešením Schrödingerova rovnice):

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

Hamiltonův operátor:

$$\hat{H}_{\text{molekula}} = \hat{H}^{\text{eff}} = \sum_{\text{elektrony}} \hat{H}_k^{\text{eff}} = \hat{H}_1^{\text{eff}} (\text{el } 1) + \hat{H}_2^{\text{eff}} (\text{el } 2) + \dots$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \longrightarrow \hat{H}^{\text{eff}}\psi_i = e_i\psi_i \quad (\text{souřadnice 1 elektronu})$$

$$e_i = \frac{\langle \psi_i | \hat{H}^{\text{eff}} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}$$

$$\psi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + \dots + c_{mi}\chi_m = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

$$e_i = \frac{\langle \psi_i | \hat{H}^{\text{eff}} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} = \frac{\left\langle \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \left| \hat{H}^{\text{eff}} \right| \sum_{\nu} c_{\nu i} \chi_{\nu} \right\rangle}{\left\langle \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \left| \sum_{\nu} c_{\nu i} \chi_{\nu} \right. \right\rangle} = \frac{B}{A}$$

$$A = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m c_{\mu i} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad \dots \quad S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad \text{PŘEKRYV AO} \quad |S_{\mu\nu}| < 1$$

$$B = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m c_{\mu i} H_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad \dots \quad H_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{H}^{\text{eff}} | \chi_{\nu} \rangle \quad \text{maticový element } \hat{H}^{\text{eff}}$$

$$c_{\mu i} \text{ reálné; } S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu}; \quad H_{\mu\nu} = H_{\nu\mu}$$

### VARIAČNÍ PRINCIP:

$e_i = e_i(c_{1i}, c_{2i}, \dots, c_{mi})$  místo funkcí hledáme koeficienty, které poskytují minimální energie:

$$\frac{\partial e_i}{\partial c_{1i}} = \frac{\partial e_i}{\partial c_{2i}} = \dots = \frac{\partial e_i}{\partial c_{\mu i}} = \dots = \frac{\partial e_i}{\partial c_{mi}} = 0 \quad \text{podmínka extrému (minima)}$$

$$\text{pro } c_{\kappa i} \rightarrow c; \quad e_i \rightarrow e; \quad \frac{\partial e}{\partial c} \rightarrow \frac{de}{dc}:$$

$$\frac{de}{dc} = \frac{d}{dc} \left( \frac{B}{A} \right) = \frac{1}{A} \frac{dB}{dc} - \frac{B}{A^2} \frac{dA}{dc} = \frac{1}{A} \left( \frac{dB}{dc} - \frac{B}{A} \frac{dA}{dc} \right) = \frac{1}{A} \left( \frac{dB}{dc} - e \frac{dA}{dc} \right) = 0$$

$$\text{pro } c_{\kappa i} \leftarrow c; \quad e_i \leftarrow e; \quad \frac{\partial e}{\partial c} \leftarrow \frac{de}{dc}:$$

$$\frac{\partial B}{\partial c_{\kappa i}} - e_i \frac{\partial A}{\partial c_{\kappa i}} = 0 \quad \Leftarrow \text{ variační princip; } A = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m c_{\mu i} S_{\mu\nu} c_{\nu i}, \quad B = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m c_{\mu i} H_{\mu\nu} c_{\nu i}$$

$$\frac{\partial B}{\partial c_{\kappa i}} = \sum_{\nu} H_{\kappa\nu} c_{\nu i} + \sum_{\mu} H_{\mu\kappa} c_{\mu i} = 2 \sum_{\mu} H_{\mu\kappa} c_{\mu i}; \quad \frac{\partial A}{\partial c_{\kappa i}} = \sum_{\nu} S_{\kappa\nu} c_{\nu i} + \sum_{\mu} S_{\mu\kappa} c_{\mu i} = 2 \sum_{\mu} S_{\mu\kappa} c_{\mu i};$$

$$\sum_{\mu} H_{\mu\kappa} c_{\mu i} - e_i \sum_{\mu} S_{\mu\kappa} c_{\mu i} = \sum_{\mu} (H_{\mu\kappa} - e_i S_{\mu\kappa}) c_{\mu i} = 0$$

pro  $\kappa = 1, 2, \dots, m$  (bez indexu  $i$ ):

$$\begin{array}{ccccccc} (H_{11} - eS_{11})c_1 + & (H_{12} - eS_{12})c_2 + & \dots + & (H_{1m} - eS_{1m})c_m & = & 0 \\ (H_{21} - eS_{21})c_1 + & (H_{22} - eS_{22})c_2 + & \dots + & (H_{2m} - eS_{2m})c_m & = & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ (H_{m1} - eS_{m1})c_1 + & (H_{m2} - eS_{m2})c_2 + & \dots + & (H_{mm} - eS_{mm})c_m & = & 0 \end{array}$$

soustava lineárních homogenních rovnic (bez pravé strany)

$$DET = \begin{vmatrix} H_{11} - eS_{11} & H_{12} - eS_{12} & \cdots & H_{1m} - eS_{1m} \\ H_{21} - eS_{21} & H_{22} - eS_{22} & \cdots & H_{2m} - eS_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{m1} - eS_{m1} & H_{m2} - eS_{m2} & \cdots & H_{mm} - eS_{mm} \end{vmatrix} = 0$$

$\Rightarrow m \times e_i \dots$  energie MO

$e_i \longrightarrow$

$$(H_{11} - eS_{11})c_1 + (H_{12} - eS_{12})c_2 + \dots + (H_{1m} - eS_{1m})c_m = 0$$

$$(H_{21} - eS_{21})c_1 + (H_{22} - eS_{22})c_2 + \dots + (H_{2m} - eS_{2m})c_m = 0$$

$$\vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots$$

$$(H_{m1} - eS_{m1})c_1 + (H_{m2} - eS_{m2})c_2 + \dots + (H_{mm} - eS_{mm})c_m = 0$$

plus normalizace:  $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m c_{\mu i} S_{\mu\nu} c_{\nu i} = 1$

$\Rightarrow m$  sad koeficientů ... MO

EMPIRICKÁ PARAMETRIZACE:

$$H_{ii} = -I.P.; \quad H_{ij} = KS_{ij} \frac{(H_{ii} + H_{jj})}{2}; \quad K = 1.75; \quad \text{všechny valenční AO}$$

$\chi$  ... Slaterovy AO (STO); překryvové integrály  $S_{\mu\nu}$  se vypočítají



# Mullikenova populační analýza

rozdělení elektronu v MO tvořeném dvěma AO:

$$\psi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 \Rightarrow \psi_i^2 = c_{1i}^2\chi_1^2 + 2c_{1i}c_{2i}\chi_1\chi_2 + c_{2i}^2\chi_2^2$$

$$\int \psi_i^2 d\tau = c_{1i}^2 \int \chi_1^2 d\tau + 2c_{1i}c_{2i} \int \chi_1\chi_2 d\tau + c_{2i}^2 \int \chi_2^2 d\tau$$

$$1 = \underbrace{c_{1i}^2}_{\text{čistá populace AO(1)}} + \underbrace{2c_{1i}c_{2i}S_{12}}_{\text{překryvová populace}} + \underbrace{c_{2i}^2}_{\text{čistá populace AO(2)}}$$

obecně:

**MO LCAO**  $\psi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + \dots + c_{mi}\chi_m = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i}\chi_{\mu};$   $n_i$  je obsazovací číslo  $i$ -tého MO (0; 1; 2)

$$q_{\mu}^i = c_{\mu i}^2 \quad \dots \quad q_{\mu} = \sum_i n_i q_{\mu}^i = \sum_i n_i c_{\mu i}^2 \quad \dots \quad \text{Mullikenova čistá populace AO}$$

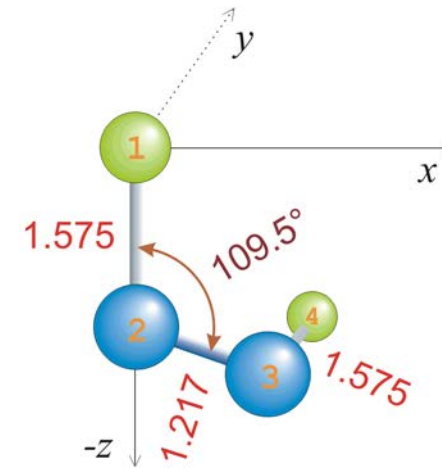
$$p_{\mu\nu}^i = 2c_{\mu i}c_{\nu i}S_{\mu\nu} \quad \dots \quad p_{\mu\nu} = \sum_i n_i p_{\mu\nu}^i = 2 \sum_i n_i c_{\mu i}c_{\nu i}S_{\mu\nu} \quad \dots \quad \text{Mullikenova překryvová populace}$$

$$Q_X = \sum_{\mu \text{ atomu X}} (q_{\mu} + \frac{1}{2} p_{\mu\nu}) = \sum_{\mu \text{ atomu X}} q_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \text{ atomu X}} \sum_{\nu \neq \mu} p_{\mu\nu} \quad \dots \quad \text{Mullikenův náboj}$$

## VSTUPNÍ SOUBOR EHT

```
TITL dioxygen difluorid
PAR 0 DIST
KEYW EL WF CM OV OP RO NC
ORIG F
INT O 1 2 1.575
INT O 2 3 1.217 109.5 0.0
INT F 3 4 1.575 109.5 87.5
END
```

název  
náboj = 0; mají se spočítat vzdálenosti jader  
zadávat se obsah výstupu (např. WF = vlnové funkce)  
do počátku souřadného systému bylo umístěno jádro F (1. jádro)  
jádro O je od 1. jádra vzdáleno 1.575 Å  
jádro O je od 2. jádra vzdáleno 1.217 Å; úhel F-O-O je 109.5°  
jádro F je od 3. jádra vzdáleno 1.575 Å; úhel O-O-F je 109.5°; torzní úhel F-O-O-F je 87.5°

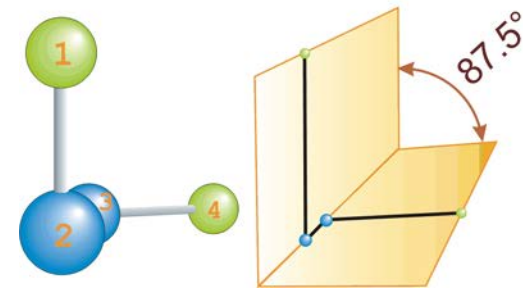


## VÝSTUPNÍ SOUBOR EHT

```
*****
DIOXYGEN DIFLUORID O2F2
*****
```

Program napřed opíše zadání geometrie, **Z**-matici a přečte ji do souřadnic x,y,z.

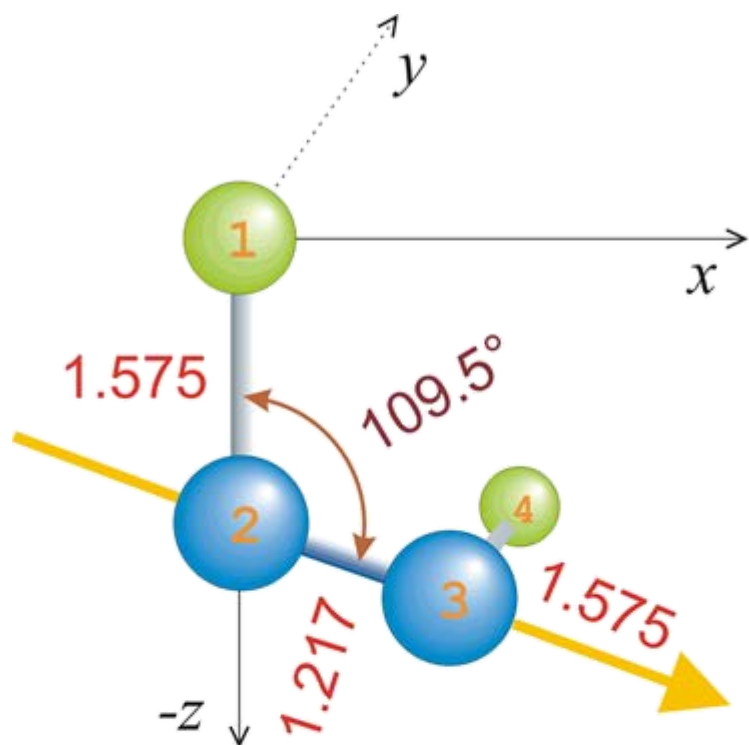
```
**** REAL ATOMS WITH THEIR SYMMETRY RELATIONS **** POINTGROUP = C1 ****
Generators Intern.Coordin. GR TRGT X Y Z
Atom on Origin 0 | F 1 .000 .000 .000
1 Z X 1.575 .0 .0 0 | O 2 .000 .000 -1.575
2 1 X 1.217 109.5 .0 0 | O 3 1.147 .000 -1.981
3 2 1 1.575 109.5 87.5 0 | F 4 1.664 1.483 -2.096
```

Vysvětlení **Z**-matice:

- Pořadí atomů je: F1, O2, O3, F4.
- První atom, F1, je umístěn do počátku souřadného systému („origin“).
- V prvním sloupci červených čísel jsou mezijaderné vzdálenosti („délky vazeb“)
- Ve druhém sloupci jsou „vazebné úhly“. Tento úhel je vždy určen úhlem mezi spojnicemi jader v pořadí první, druhý, třetí. Hodnota vazebného úhlu může být v intervalu od 0° po 180° (lineární uspořádání trojice jader).
- Ve třetím sloupci „torzní úhly“. Jde o úhel mezi rovinou určenou prvním, druhým a třetím jádrem a rovinou určenou druhým, třetím a čtvrtým jádrem. Hodnota torzního úhlu může být od 0° (planární uspořádání čtveřice jader) po 360° (opět planární uspořádání čtveřice jader). Torzní úhel má znaménko, aby bylo možné rozlišit vzájemný smysl rotací.
- Běžné molekuly mívají více jader než v tomto příkladu. Při definici polohy prvního, druhého a třetího atomu však vždy (tady také) není definováno dostatek předcházejících atomů. Proto se konvenčně určí, že roli směrů vazeb, které předchází první atom, přebírají: záporný směr osy z a kladný směr osy x.

Výpočet dále pokračoval, ale zbytek výstupu byl smazán. Tento příklad je uveden na objasnění konstrukce Z-matice. Molekula takto popsána má ovšem energie MO a MO samotné nezávislé na jejím umístění v souřadném systému. Je však pro kvalitativní rozbor poněkud nešikovně orientována v prostoru (důsledkem toho např. je, že program neodhalí správnou symetrii molekuly; ta je  $C_2$ ).

Vypočtené hodnoty energií MO a koeficienty (a další parametry získané EHT výpočtem) si můžete prohlédnout v následujícím příkladu, kde zcela stejně molekula je do souřadného systému umístěna tak, aby z-ová osa splynula s vlastní osou symetrie  $C_2$ .

**Z-matrice:**

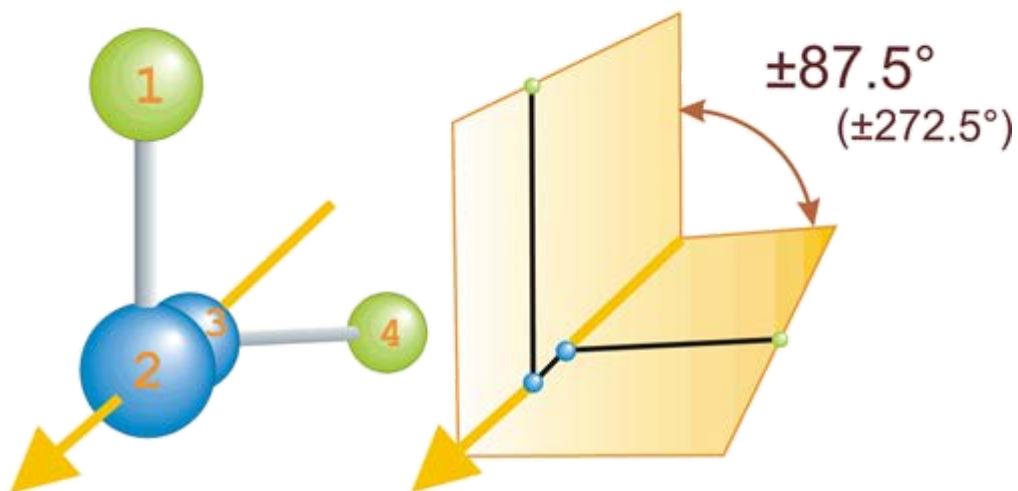
ORIG F

O 1 2 1.575

O 2 3 1.217 109.5 0.0

F 3 4 1.575 109.5 87.5

		X	Y	Z
F	1	.000	.000	.000
O	2	.000	.000	-1.575
O	3	1.147	.000	-1.981
F	4	1.664	1.483	-2.096



**VSTUPNÍ SOUBOR**

```
TITL dioxygen difluorid
PAR 0 DIST
KEYW EL WF CM OV OP RO NC
ORIG DU
INT O -1 1 0.6085 90.0 180.
INT O -1 2 0.6085 90.0 0.
INT F 1 3 1.575 109.5 43.75
INT F 2 4 1.575 109.5 43.75
END
```

do počátku souřadnic je umístěno pomocné jádro DU

**VÝSTUPNÍ SOUBOR**

```
*****
DIOXYGEN DIFLUORID
*****
**** REAL ATOMS WITH THEIR SYMMETRY RELATIONS **** POINTGROUP = C2 ****
Generators Intern.Coordin. GR TRGT X Y Z Cz
Atom on Origin 0|DU -1 .000 .000 .000
-1 Z X .609 90.0 180.0 0| O 1 -.609 .000 .000 2
-1 Z X .609 90.0 .0 0| O 2 .609 .000 .000 1
1 -1 Z 1.575 109.5 43.8 0| F 3 -1.134 1.027 -1.072 4
2 -1 Z 1.575 109.5 43.8 0| F 4 1.134 -1.027 -1.072 3

==== DISTANCE MATRIX. (values X 10**3)====
O 1 O 2 F 3 F 4
O 1 0
O 2 1217 0
F 3 1575 2289 0
F 4 2289 1575 3059 0

=====

*****
* Carlo MEALLI, Andrea IENCO, Davide M. PROSERPIO (1997) *
* Package CACAO98 (beta-version) *
* EHC Program (to prepare and run EHMO Calculations) *
* [Originally: SIMCON (R. Hoffmann, Cornell Un.,1980)] *
*
* Symmetry routines: Klaus Linn (1991) *
* Major Revisions: A. Sironi, J.A. Lopez (1992-94) *
* Free-format input routines provided by L. Farrugia *
* 3D Surfaces: Enrique Perez-Carreno (1997) *
* Modified EHT (ASED, Calzaferri): Piero Macchi (1997) *
* Symmetry Optimization: T. Pilati and A. Forni (1997) *
* REFERENCE: Journ. of Chem. Educ. (1990,67,399) *
```

```

*****
0$DIOXYGEN DIFLUORID          ST 1   .00   .00   .00   .00
EXTENDED HUCKEL CALCULATION (WEIGHTED HIJ FORMULA)

ATOM  X  Y  Z  N  EXP-S  COUL-S  N  EXP-P  COUL-P  N  EXPD1  COUL-D  C1nor  C2nor  EXPD2
O  1  -.609  .000  .000  2  2.275 -32.300  2  2.275 -14.800
O  2  .609  .000  .000  2  2.275 -32.300  2  2.275 -14.800
F  3 -1.134  1.027 -1.072  2  2.425 -40.000  2  2.425 -18.100
F  4  1.134 -1.027 -1.072  2  2.425 -40.000  2  2.425 -18.100

```

```

CHARGE = 0  ELECTRONS = 26
HUCKEL CONSTANT = 1.750  **** POINTGROUP = C2  ****

```

This run requires 1672 bytes for the matrices

#### OVERLAP MATRIX (10\*\*2)

```

N.O      1    2    3    4    5    6    7    8    9    10   11   12   13   14
        O 1    Px    Py    Pz O 2    Px    Py    Pz F 3    Px    Py    Pz F 4    Px
1 O 1    100
2  Px    0    100
3  Py    0    0    100
4  Pz    0    0    0    100
5 O 2    27    30    0    0    100
6  Px   -30  -30    0    0    0    100
7  Py    0    0    14    0    0    0    100
8  Pz    0    0    0    14    0    0    0    100
9 F 3    11   -4    9   -9    1   -1    1   -1    100
10 Px    4    2    4   -4    1   -1    1   -1    0    100
11 Py   -8    4   -4    9    0    1    0    0    0    0    100
12 Pz    9   -4    9   -5    1   -1    0    0    0    0    0    100
13 F 4    1    1   -1   -1   11    4   -9   -9    0    0    0    0    100
14 Px   -1   -1    1    1   -4    2    4    4    0    0    0    0    0    100
15 Py    0    1    0    0    8    4   -4   -9    0    0    0    0    0    0
16 Pz    1    1    0    0    9    4   -9   -5    0    0    0    0    0    0

```

```

N.O      15   16
        Py   Pz
15  Py   100
16  Pz    0   100

```

Matrix Factorized according to symmetry Cz

Symmetry Species for the given Molecule in Pointgroup C2

Expected: 8a 8b

Found: 8a 8b

## ENERGY LEVELS (EV).

E( 1) =	6.523	.000	8b	E( 9) =	-18.119	2.000	4b
E( 2) =	-10.537	.000	8a	E( 10) =	-18.231	2.000	4a
E( 3) =	-10.874	.000	7b	E( 11) =	-18.323	2.000	3b
E( 4) =	-14.049	2.000	7a	E( 12) =	-18.704	2.000	3a
E( 5) =	-14.902	2.000	6b	E( 13) =	-26.171	2.000	2b
E( 6) =	-15.596	2.000	6a	E( 14) =	-35.738	2.000	2a
E( 7) =	-17.774	2.000	5b	E( 15) =	-40.517	2.000	1b
E( 8) =	-18.107	2.000	5a	E( 16) =	-41.617	2.000	1a

SUM OF ONE-ELECTRON ENERGIES = -595.69808 EV.

## WAVE FUNCTIONS (MO'S IN COLUMNS, AO'S IN ROWS)

N.O		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Symm		8b	8a	7b	7a	6b	6a	5b	5a	4b	4a	3b	3a	2b
O 1	1	660	161	96	-170	83	96	145	-30	-15	26	-62	19	-609
Px	2	879	-236	-124	406	-85	-370	-119	4	29	-60	74	211	274
Py	3	19	609	228	455	542	71	-219	65	5	36	229	-84	39
Pz	4	-25	-245	-678	256	336	519	125	-41	-72	120	-39	193	-33
O 2	5	-660	161	-96	-170	-83	96	-145	-30	15	26	62	19	609
Px	6	879	236	-124	-406	-85	370	-119	-4	29	60	74	-211	274
Py	7	19	-609	228	-455	542	-71	-219	-65	5	-36	229	84	39
Pz	8	25	-245	678	256	-336	519	-125	-41	72	120	39	193	33
F 3	9	-26	-160	-151	44	-66	36	13	-8	-3	8	-23	52	179
Px	10	-51	-112	-110	25	-112	160	253	512	405	-443	497	-76	-42
Py	11	41	220	237	-210	74	-85	494	368	-407	260	153	455	124
Pz	12	-43	-266	-206	100	-263	-66	-294	303	-402	450	368	-363	-128
F 4	13	26	-160	151	44	66	36	-13	-8	3	8	23	52	-179
Px	14	-51	112	-110	-25	-112	-160	253	-512	405	443	497	76	-42
Py	15	41	-220	237	210	74	85	494	-368	-407	-260	153	-455	124
Pz	16	43	-266	206	100	263	-66	294	303	402	450	-368	-363	128

N.O		14	15	16
Symm		2a	1b	1a
O 1	1	523	-121	307
Px	2	66	33	1
Py	3	-31	-32	22
Pz	4	36	31	-24
O 2	5	523	121	307
Px	6	-66	33	-1

Py	7	31	-32	-22
Pz	8	36	-31	-24
F 3	9	-398	-677	573
Px	10	19	1	3
Py	11	-33	-1	-4
Pz	12	34	1	4
F 4	13	-398	677	573
Px	14	-19	1	-3
Py	15	33	-1	4
Pz	16	34	-1	4

## OVERLAP POPULATION MATRIX FOR 26 ELECTRONS (10\*\*3)

N.O		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	O 1	Px	Py	Pz	O 2	Px	Py	Pz	F 3	Px	Py	Pz	F 4	Px	
1 O 1	1651														
2 Px	0	916													
3 Py	0	0	1245												
4 Pz	0	0	0	1055											
5 O 2	-10	162	0	0	1651										
6 Px	162	307	0	0	0	916									
7 Py	0	0	97	0	0	0	1245								
8 Pz	0	0	0	144	0	0	0	1055							
9 F 3	-28	-3	10	13	0	-2	-2	-2	1975						
10 Px	1	-1	8	10	-1	-3	-2	-2	0	1960					
11 Py	-4	-1	25	42	0	-2	0	-3	0	0	1834				
12 Pz	-4	0	40	31	0	-3	-3	0	0	0	0	1821			
13 F 4	0	-2	-2	-2	-28	-3	10	13	0	0	0	0	1975		
14 Px	-1	-3	-2	-2	1	-1	8	10	0	0	0	0	0	1960	
15 Py	0	-2	0	-3	-4	-1	25	42	0	0	0	0	0	0	
16 Pz	0	-3	-3	0	-4	0	40	31	0	0	0	0	0	0	

N.O		15	16
		Py	Pz
15	Py	1834	
16	Pz	0	1821

## REDUCED OVERLAP POPUL. MATRIX, ATOM BY ATOM (10\*\*3)

	O 1	O 2	F 3	F 4
O 1	4868			
O 2	863	4868		
F 3	139	-33	7593	
F 4	-33	139	0	7593

TOTAL ELECTRONS= 26 SUM OF: OP(I,I)= 24.924 ( 95.862%)  
 OP(I,J)= 1.076 ( 4.138%)

ATOM	NET CHG.	ATOMIC ORBITAL OCCUPATION FOR GIVEN MO OCCUPATION								
		S	Px	Py	Pz	x2-y2	z2	xy	xz	yz
O 1	.646	1.708	1.141	1.333	1.172					
O 2	.646	1.708	1.141	1.333	1.172					
F 3	-.646	1.967	1.965	1.862	1.851					
F 4	-.646	1.967	1.965	1.862	1.851					

Computational Series # 1 Terminated / / Relative Execution Time= .17 sec.s

\* \* \* \* \*

EHMO total execution time: .22 seconds (Pentium II).

**KONEC PŘÍKLADU VÝPOČTU METODOU EHT**



# Hückelova metoda (HMO; E. Hückel 1933)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - eS_{11} & H_{12} - eS_{12} & \cdots & H_{1m} - eS_{1m} \\ H_{21} - eS_{21} & H_{22} - eS_{22} & \cdots & H_{2m} - eS_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{m1} - eS_{m1} & H_{m2} - eS_{m2} & \cdots & H_{mm} - eS_{mm} \end{vmatrix} = 0$$

$\pi$ -elektronové přiblížení (pouze  $\pi$ -AO); pro konjugované uhlovodíky:

$$H_{ii} = \alpha; \quad H_{ij} = \beta \text{ pro } i \text{ a } j \text{ sousední,} \quad \text{jinak } H_{ij} = 0;$$

$$S_{ii} = 1; \quad S_{ij} = 0 \text{ pro } i \neq j \text{ tj. } S_{ij} = \delta_{ij}$$

pro ethen:

$$\begin{vmatrix} \alpha - e & \beta \\ \beta & \alpha - e \end{vmatrix} = 0; \quad \frac{\alpha - e}{\beta} = x \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^2 - 1 = 0 \Rightarrow x_{1,2} = \pm 1 \Rightarrow e_{1,2} = \alpha \pm \beta$$

$$\text{pro allyl: } \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^3 - 2x = 0; \quad \text{pro butadien: } \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Huckel-Carbon Program (c)Copyright 1999, David R. Anderson

Pi system: Butadien

Number of carbons: 4

Number of pi electrons: 4

Huckel Matrix:

```
  1 2 3 4
1 X 1 0 0
2 1 X 1 0
3 0 1 X 1
4 0 0 1 X
```

Pi Energies and Configuration

Orbital Energy(B) Electrons

MO 4 -1,618 0

MO 3 -0,618 0

MO 2 0,618 2

MO 1 1,618 2

Total Pi Energy: 4,472 beta

p Orbital Coefficients

Atom1 Atom2 Atom3 Atom4

MO 4 0,372 -0,602 0,602 -0,372

MO 3 0,602 -0,372 -0,372 0,602

MO 2 0,602 0,372 -0,372 -0,602

MO 1 0,372 0,602 0,602 0,372

Electron Densities

Atom 1 1,000

Atom 2 1,000

Atom 3 1,000

Atom 4 1,000

Pi Bond Orders

Atom1 Atom2 Atom3 Atom4

Atom 1 0,000 0,894 0,000 0,000

Atom 2 0,894 0,000 0,447 0,000

Atom 3 0,000 0,447 0,000 0,894

Atom 4 0,000 0,000 0,894 0,000

# Metoda selfkonzistentního pole (SCF / HF)

elektronů je  $n$  a mají index  $i$  resp.  $j$ ; jader je  $N$  a mají index  $\mu$  resp.  $\nu$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i}_{\text{kinetická energie elektronů}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}}}_{\text{repulze jader}} - \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\mu}{r_{\mu i}}}_{\text{atrakce elektronů jádry}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{repulze elektronů}}$$

$\hat{T}$   $\hat{V}$

potenciální energie

je uveden počet elektronů, na jejichž souřadnicích závisí jednotlivý člen sumace

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i}_{\text{kinetická energie elektronů 1 elektron}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}}}_{\text{repulze jader 0 elektronů}} - \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\mu}{r_{\mu i}}}_{\text{atrakce elektronů jádry 1 elektron}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{repulze elektronů 2 elektrony}}$$

$$\text{SCF: } \hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{F}(i)$$

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{\mu=1}^N \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu 1}} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad \dots \quad \varepsilon_k; \phi_k \quad \dots \quad \text{MO} \quad \dots \quad \varepsilon_k = \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_k \rangle$$

$$\langle \phi_k | \hat{J}_j | \phi_k \rangle = \langle \phi_k(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k(1) \phi_j(2) \rangle = J_{kj} \quad \dots \quad \text{kulombický integrál}$$

$$\langle \phi_k | \hat{K}_j | \phi_k \rangle = \langle \phi_k(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k(2) \phi_j(1) \rangle = K_{kj} \quad \dots \quad \text{výměnný integrál}$$

$$\varepsilon_k = \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_k \rangle = H_{kk} + \sum_{j=1}^n (2J_{kj} - K_{kj}) = -\text{I.P. (Koopmans)}$$

# Slaterův determinant – víceelektronová funkce respektující Pauliho princip

$$\text{SCF: } \hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_{\mu=1}^N \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu 1}} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad \dots \quad \varepsilon_k; \phi_k$$

$\phi_k$  ... jednoelektronové funkce bez spinu (MO)

spin elektronu popisuje funkce  $\alpha$  (pro  $m_s = +\frac{1}{2}$ ) nebo  $\beta$  (pro  $m_s = -\frac{1}{2}$ )

spinorbital:  $\phi_k \alpha$  nebo  $\phi_k \beta$

zapisujeme:  $\phi_k \alpha = \phi_k$  nebo  $\phi_k \beta = \bar{\phi}_k$

v základním stavu s  $2n$  elektrony je obsazeno  $n$  energeticky nejnižších MO

*př:*

pro 4 elektrony:  $\phi_1(1)\alpha(1)$ ,  $\phi_1(2)\beta(2)$ ,  $\phi_2(3)\alpha(3)$ ,  $\phi_2(4)\beta(4)$  nebo  
 $\phi_1(1)$ ,  $\bar{\phi}_1(2)$ ,  $\phi_2(3)$ ,  $\bar{\phi}_2(4)$

***Pauliho princip :***

Vlastní funkce elektronů musí být antisymetrická (změna znaménka) vůči záměně souřadnic (prostorových a spinové) dvou elektronů.

$$\begin{aligned} \text{Funkce } \Psi(1,2,3,4) &= \phi_1(1)\alpha(1) \times \phi_1(2)\beta(2) \times \phi_2(3)\alpha(3) \times \phi_2(4)\beta(4) \\ &= \phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4) \end{aligned}$$

je řešením SR, ale nespĺňuje Pauliho princip.

Musí platit např.:  $\Psi(1,2,3,4) = -\Psi(2,1,3,4)$

Pauliho princip splňuje (Slaterův) **determinant**:

$$\Psi(1,2,3,4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) & \phi_1(4) \\ \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) & \bar{\phi}_1(3) & \bar{\phi}_1(4) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) & \phi_2(4) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) & \bar{\phi}_2(3) & \bar{\phi}_2(4) \end{vmatrix}$$

(v řádce stejná funkce, ve sloupci stejný elektron)

$$\Psi(1,2,3,4) = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)| \dots \text{zkrácený zápis}$$

(diagonála determinantu)

obecně pro základní stav molekuly se sudým počtem ( $2n$ ) elektronů s uzavřenou elektronovou slupkou (closed-shell):

$$\Psi = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4)\dots\phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)| =$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) & \phi_1(4) & \cdots & \phi_1(2n-1) & \phi_1(2n) \\ \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) & \bar{\phi}_1(3) & \bar{\phi}_1(4) & \cdots & \bar{\phi}_1(2n-1) & \bar{\phi}_1(2n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) & \phi_2(4) & \cdots & \phi_2(2n-1) & \phi_2(2n) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) & \bar{\phi}_2(3) & \bar{\phi}_2(4) & \cdots & \bar{\phi}_2(2n-1) & \bar{\phi}_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \phi_n(3) & \phi_n(4) & \cdots & \phi_n(2n-1) & \phi_n(2n) \\ \bar{\phi}_n(1) & \bar{\phi}_n(2) & \bar{\phi}_n(3) & \bar{\phi}_n(4) & \cdots & \bar{\phi}_n(2n-1) & \bar{\phi}_n(2n) \end{vmatrix}$$

- Slaterův determinant (SD) vyjadřuje elektronovou konfiguraci
- základní stav i každý excitovaný stav má svůj SD
- SD je přibližná víceelektronová funkce
- přesné výpočty vyžadují popis molekulových elektronů funkcí, která je lineární kombinací více SD (pro základní stav a nejnižší excitované stavy), jde o metody „**konfigurační interakce**“ – CI
- čím více SD použijeme, tím je výpočet přesnější
- s počtem SD rychle roste náročnost (doba) výpočtu
- pro velké molekuly jsou výpočty metodami CI neproveditelné (používají se DF-metody)



# DF (DFT) - Funkcionál hustoty

elektronů je  $n$  a mají index  $i$  resp.  $j$ ; jader je  $N$  a mají index  $\mu$  resp.  $\nu$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i}_{\text{kinetická energie}} - \underbrace{\sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\mu}{r_{\mu i}}}_{\text{potenciální energie jader}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{elektron-elektronová repulze}}$$

DFT (energie je funkcí hustoty):

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

$$\left\{ \frac{-\Delta^2}{2} + \sum_{\mu} \frac{-Z_{\mu}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{Kohn-Shamovy orbitály}$$

$\rho(\vec{r})$  je mnohem jednodušším objektem než víceelektronová funkce