

# C7790

# Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

## 8. Kvantová chemie I

Petr Kulhánek

[kulhanek@chemi.muni.cz](mailto:kulhanek@chemi.muni.cz)

Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno

# Opakování

---

# Bornova-Oppenheimerova aproximace

$$\hat{H} \Phi_k = E_k \Phi_k$$

$$\hat{H}_e \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$\hat{H}_R \chi_l(\mathbf{R}) = E_{VRT, l} \chi_l(\mathbf{R})$$

pohyb elektronů ve statickém poli jader  
elektronové vlastnosti systému

pohyb jader v efektivním poli elektronů  
vibrace, rotace, translace

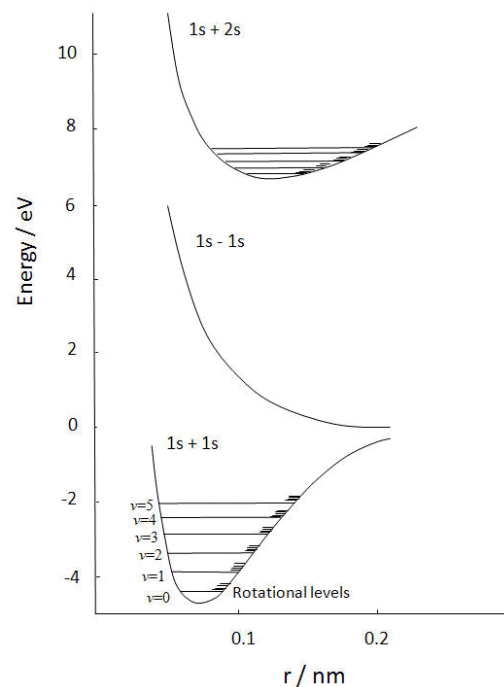
vibračně, rotačně,  
translační složka  
energie

elektronická složka energie

$$E_k = E_m(R_{opt, m}) + E_{VRT, l}$$

výsledná energie stavu

optimální geometrie jader,  
při které je  $E_m$  minimální



# Kvantová mechanika

časově nezávislá Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}_e \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Formální škálování	Metody			
	HF	CI metody	MP metody	CC metody
$N^4 \rightarrow N^2 \rightarrow N^1$	HF, DFT			
$N^5$			MP2	CC2 (iterativní)
$N^6$		CISD	MP3, MP4(SDQ)	CCSD (iterativní)
$N^7$			MP4	CCSD(T), CC3 (iterativní)
$N^8$		CISDT	MP5	CCSDT
$N^9$			MP6	
$N^{10}$		CISDTQ	MP7	CCSDTQ (iterativní)

Škálování, časová náročnost: [http://en.wikipedia.org/wiki/Time\\_complexity](http://en.wikipedia.org/wiki/Time_complexity)

HF - Hartreeho–Fockova metoda, DFT - teorie funkcionálu hustoty,

CI - metody konfigurační interakce, MP - Møllerova–Plessetova poruchová teorie,

CC - metoda vázaných klastrů, N - počet bázeových funkcí

Jensen, F. Introduction to computational chemistry; 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, England; Hoboken, NJ, 2007.

# Molekulová mechanika

Schrödingerova rovnice => kvantově mechanický pohled

$$\hat{H}_e \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

aproximace využívající klasickou fyziku  
neuvažuje se explicitní pohyb elektronů  
(pohyb elektronů je implicitně zahrnut v empirických parametrech)

$$E(R) = \underbrace{E_{bonds} + E_{angles} + E_{torsions}}_{\text{vazebné příspěvky}} + \underbrace{E_{el} + E_{vdw}}_{\text{nevazebné příspěvky}}$$

Klasická fyzika => mechanický pohled

Formální škálování:  $N^2 \rightarrow N \log_2 N$   
N - počet atomů

# Kvantová chemie I

---

Víceelektronové systémy

# Chemický systém

**Hamiltonův operátor** chemického systému, který se skládá z  $N$  jader o hmotnosti  $M$  a náboji  $Z$  a z  $n$  elektronů, je dán vztahem:

operátor kinetické energie

potenciální energie

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

elektrony                      jádro-jádro                      elektron-jádro                      elektron-elektron

Pohyb jader se v BO aproximaci neuvažuje.

**Schrödingerova rovnice:**

$$\hat{H} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

# Hledání řešení

$$\hat{H} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Nejčastěji hledaným stavem je **základní stav**, což je stav s nejnižší energií  $E_0$ , který určuje podstatné vlastnosti systému.

$$E_0 < E_1 < E_2 < \dots$$

Základní stav se hledá pomocí **variačního počtu**. Podstatou této metody je nalezení lokálního extrému **funkcionálu**, což je zobrazení funkcí na reálné čísla. Příkladem takového zobrazení je vztah mezi energií a vlnovou funkcí vyjádřeném v integrálním tvaru:

$$E(\mathbf{R}) = \frac{\int_{\Omega} \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau}{\int_{\Omega} \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau}$$

$$d\tau = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_n$$

integruje se přes všechny elektrony a celý prostor  $\Omega$



# Variační počet

$$E_k = E[\Psi_k] = \frac{\int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_k d\tau}{\int \Psi_k^* \Psi_k d\tau} = \text{min!}$$

Vlnová funkce, která poskytuje minimální hodnotu integrálu, je vlastním řešením Schrödingerovy rovnice. **Globální minimum funkcionálu je energií základního stavu**, z čehož plyne:

$$\Psi \neq \Psi_0$$

$$E > E_0$$

**Nepřesná vlnová funkce poskytuje vždy vyšší hodnotu energie.**

# Hartreeho-Fockova metoda

---

# Hledání vlnové funkce

Přímé hledání tvaru vlnové funkce je prakticky neuskutečnitelné, proto se zavádí **jednoelektronová aproximace**.

Hartreeho metoda

$$\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n) = \varphi_1 (r_1) \varphi_2 (r_2) \dots \varphi_n (r_n)$$

Hartreeho metoda neuvažuje důležité vlastnosti víceelektronových systémů. Elektronů jsou **nerozlišitelné fermiony** (částice s polovičním spinem), které musí splňovat

**Pauliho princip výlučnosti**

**žádné dva nerozlišitelné fermiony nemohou být ve stejném kvantovém stavu**

Vlnová funkce systému tak musí být **antisymetrická**, což v Hartreeho metodě není zaručeno. Antisymetrie vlnové funkce lze dosáhnout pomocí všech permutací mezi jednoelektronovými funkcemi a prostorovými a spinovými souřadnicemi.

**Antisymetrie vlnové funkce:**

$$\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = -\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, \sigma_2, \sigma_1, \dots, \sigma_n)$$

$$\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = -\Psi (r_2, r_1, \dots, r_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)$$

↑  
prostorové souřadnice elektronů

↑  
spinové souřadnice elektronů (z-složka spinu)

# Jednoelektronová aproximace

## Hartreeho-Fockova metoda

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = \sum_P \text{sign}(P) \{ \varphi_1(r_1) \chi_1(\sigma_1) \varphi_2(r_2) \chi_2(\sigma_2) \dots \varphi_n(r_n) \chi_n(\sigma_n) \}$$

všechny permutace

z-komponenta spinu (spinová souřadnice)

spinová část jednoelektronové funkce

Alternativní zápis: **Slaterův determinant**

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) \chi_1(\sigma_1) & \varphi_2(r_1) \chi_2(\sigma_1) & \dots & \varphi_n(r_1) \chi_n(\sigma_1) \\ \varphi_1(r_2) \chi_1(\sigma_2) & \varphi_2(r_2) \chi_2(\sigma_2) & \dots & \varphi_n(r_2) \chi_n(\sigma_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(r_n) \chi_1(\sigma_n) & \varphi_2(r_n) \chi_2(\sigma_n) & \dots & \varphi_n(r_n) \chi_n(\sigma_n) \end{vmatrix}$$

# Jednoelektronové funkce

Jednoelektronová funkce (orbital) se hledá pomocí lineární kombinace bázových funkcí. Místo samotné funkce tedy hledáme rozvojové koeficienty  $c$ , které říkají jakou měrou bázová funkce přispívá do hledané jednoelektronové funkce.

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}_i)$$

Popis je **exaktní**, pokud použijeme **úplný systém bázových funkcí** (nekonečně velkou sadu orthonormálních funkcí). Z praktického (numerického) hlediska je však nutné použít omezený počet bázových funkcí. Volba bázových funkcí a jejich počet ovlivňuje rychlost výpočtu a přesnost dosažených výsledků.

**Jednoelektronová funkce** je **atomovým orbitalem** u víceelektronových atomů, u molekul představuje **molekulový orbital**.

# Jednoelektronová aproximace

Dvouelektronový systém:

$$\Psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2) = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\chi_1(\sigma_1) & \varphi_2(r_1)\chi_2(\sigma_1) \\ \varphi_1(r_2)\chi_1(\sigma_2) & \varphi_2(r_2)\chi_2(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2) = \varphi_1(r_1)\chi_1(\sigma_1)\varphi_2(r_2)\chi_2(\sigma_2) - \varphi_1(r_2)\chi_1(\sigma_2)\varphi_2(r_1)\chi_2(\sigma_1)$$

Limitní situace

$$\begin{array}{l} \sigma_1 = \sigma_2 \\ r_1 = r_2 \end{array} \quad \Psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2) = 0$$

**správný popis**, které plyne s použitím vlnové funkce v antisymetrickém tvaru vynucené **Pauliho principem výlučnosti** (je zohledněna tzv. **Fermiho korelace elektronů**)

$$\begin{array}{l} \sigma_1 \neq \sigma_2 \\ r_1 = r_2 \end{array} \quad \Psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2) \neq 0$$

**nesprávný popis**, není zohledněna Coulombova **korelace pohybů elektronů** v důsledku elektrostatické repulze, která je tak v jednoelektronové aproximaci **nadhodnocena**

# HF metoda

Jednoelektronové funkce vyjádřené pomocí bázových funkcí usnadňují nalezení minima funkcionálu energie. Hledáme takové hodnoty  $c$ , které minimalizují funkcionál energie.

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}_i)$$

obsazené orbitaly

$$\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = \sum_P \text{sign}(P) \{ \varphi_1(r_1) \chi_1(\sigma_1) \varphi_2(r_2) \chi_2(\sigma_2) \dots \varphi_n(r_n) \chi_n(\sigma_n) \}$$

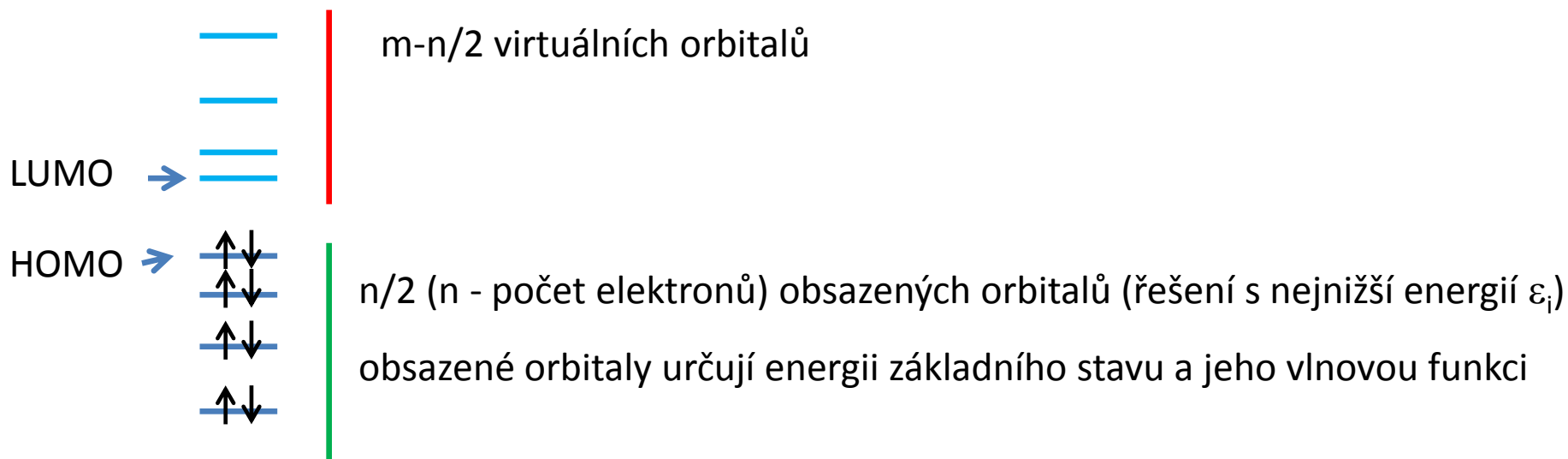
$$E_0 = E[\Psi_0] = \text{min!}$$

# RHF metoda

RHF – (**Restricted Hartree-Fock Method**) – omezená Hartreeho-Fockova metoda. Použitelná pro uzavřené systémy (closed shell), kde každý orbital obsahuje právě dva elektrony s opačným spinem. Pomocí variačního počtu lze dojít k vlastnímu problému, který poskytuje informaci o optimálních jednoelektronových funkcích.

$$\mathbf{F} \mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i$$

Řešením je  $m$  (velikost báze) vlastních čísel  $\varepsilon$  a vlastních vektorů  $\mathbf{c}$ . Vlastní čísla  $\varepsilon$  reprezentují energii jednoelektronových funkcí (orbitalů).





# Roothanovy rovnice - RHF

Roothanovy rovnice vedou k řešení zobecněného vlastního problému.

$$\mathbf{F}c_i = \varepsilon_i \mathbf{S}c_i$$

jednoelektronový orbital a jeho energie

**Fockova matice:**

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right]$$

**Překryvová matice:**

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \lambda \rangle$$

jednoelektronový Hamiltonian

Coulombova a výměnná energie

**Matice hustoty:**

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} c_{\mu i} c_{i\nu}$$

$\langle | \rangle$

$( | )$

$\mu, \sigma, \lambda, \nu$

Diracova notace zápisu integrálů

notace zápisu dvouelektronových integrálů

jednoelektronové báze funkce

# Integrály I

**Překryvový integrál:**

$$S_{\mu\nu} = \int_{\Omega} \mu(\mathbf{r}_1) \nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

zavedení překryvových integrálů umožňuje použití  
bázových funkcí, které nejsou ortogonální

**Jednoelektronové integrály:**

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma | \lambda\nu) \right]$$

**Jednoelektronový Hamiltonian:**

$$H_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \mu(\mathbf{r}_1) \nabla^2 \nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{k=1}^N Z_k \int_{\Omega} \mu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_k|} \nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

↑  
kinetická energie elektronu

↑  
elektrostatická interakce  
elektronu s jádrem

# Integrály II

Dvouelektronové integrály:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma | \lambda\nu) \right]$$

**Coulombovy integrály – J** (elektrostatická repulze mezi dvěma elektrony)

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \mu(\mathbf{r}_1) \nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \lambda(\mathbf{r}_2) \sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

**Výměnné integrály – K** (výměnná energie mezi dvěma elektrony)

$$(\mu\sigma | \lambda\nu) = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \mu(\mathbf{r}_1) \sigma(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \lambda(\mathbf{r}_2) \nu(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

v důsledku Pauliho principu výlučnosti

# Hledání řešení

**Roothanovy rovnice:**

$$\mathbf{F} \mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i$$

$\varepsilon$  a  $\mathbf{c}$  lze nalézt řešením zobecněného vlastního problému (diagonalizací)

**Fockova matice:**

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right]$$

**Překryvová matice:**

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$$

**Matice hustoty:**

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} c_{\mu i} c_{i\nu}$$

# Hledání řešení

Roothanovy rovnice:

$$\mathbf{F} \mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i$$

$\varepsilon$  a  $\mathbf{c}$  lze nalézt řešením zobecněného vlastního problému (diagonalizací)

Fockova matice:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right]$$

Překryvová matice:

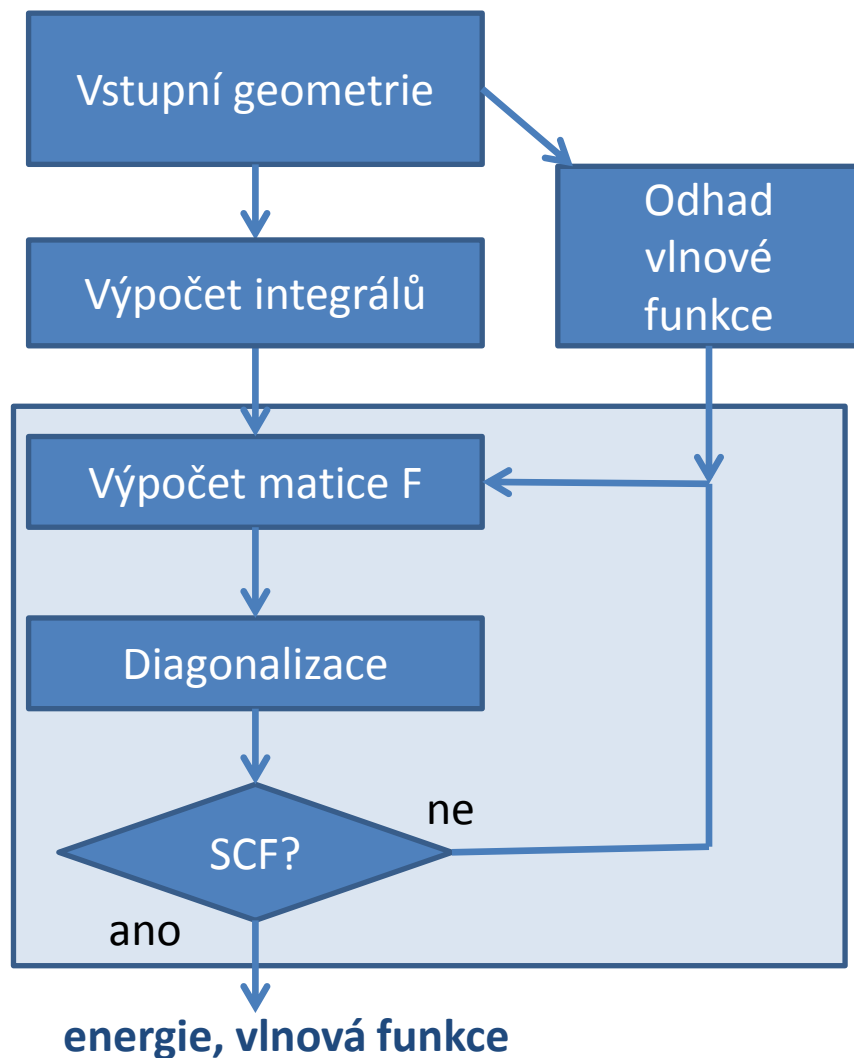
$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$$

Hledaný tvar jednoelektronových orbitalů je nutný pro výpočet Fockovy matice. Hledání se řeší **iterativním způsobem pomocí SCF metody**.

Matice hustoty:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} c_{\mu i} c_{i\nu}$$

# Self-Consistent Field (SCF)

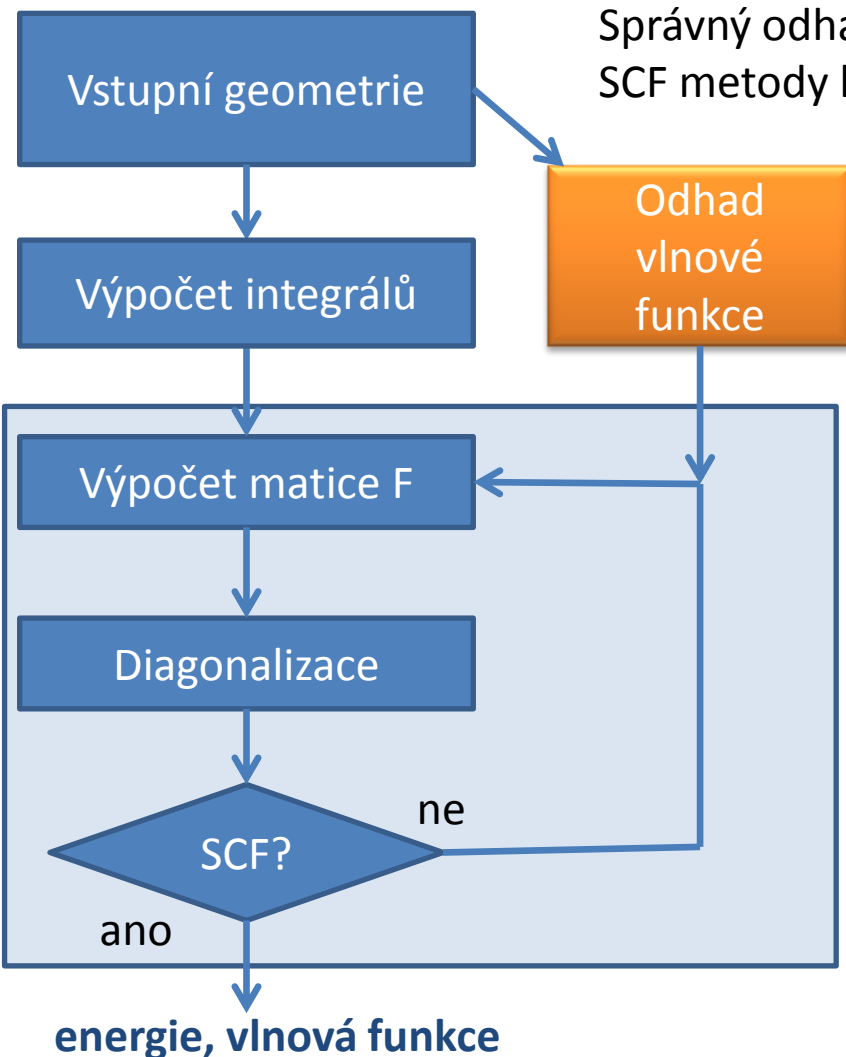


## Konvergenční kritéria:

- celková energie se nemění
- vlnová funkce (rozvojové koeficienty  $c$ ) se nemění

# SCF - odhad vlnové funkce

Správný odhad vlnové funkce **je kritický** pro rychlou konvergenci SCF metody ke **správnému řešení** (nejnižší energie).



## Nejčastěji používané odhady (guess):

- Hcore
- řešení pro podobnou geometrii (z předchozího kroku při optimalizaci geometrie)
- překryv elektronových hustot atomů
- řešení (semi)empirických metod
- řešení za použití menší báze
- ...

## Hcore:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ \cancel{(\mu\nu | \lambda\sigma)} - \frac{1}{2}(\mu\sigma | \lambda\nu) \right]$$

odhad se získá diagonalizací

# SCF - integrály

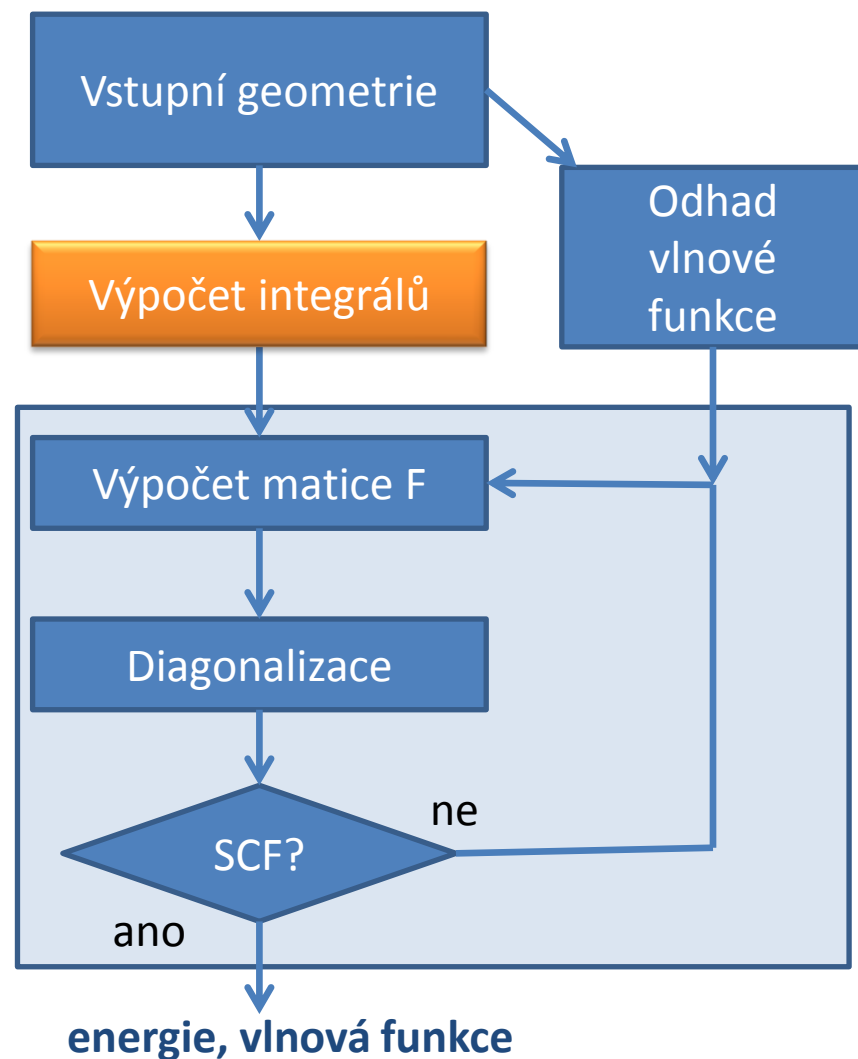
## nepřímá SCF (indirect SCF)

- integrály se vypočítají (jednou) před vlastní SCF procedurou
- vyžaduje velký úložný prostor (disk, paměť)
- rychlejší za předpokladu, že rychlost neomezí přístupová doba na úložiště

## přímá SCF (direct SCF)

- integrály se počítají dle potřeby při výpočtu Fockovy matice
- vhodná pro velké systémy, kde integrály nelze pro jejich počet uložit nebo je úložiště pomalé

Moderní implementace dle poskytnutých výpočetních zdrojů (CPU, paměť, disk) automaticky volí mezi oběma způsoby či je kombinuje (semidirect SCF).





# SCF – urychlení konvergence

## tlumení (dumping)

- nový odhad se míchá s předchozím odhadem s cílem zamezit oscilacím

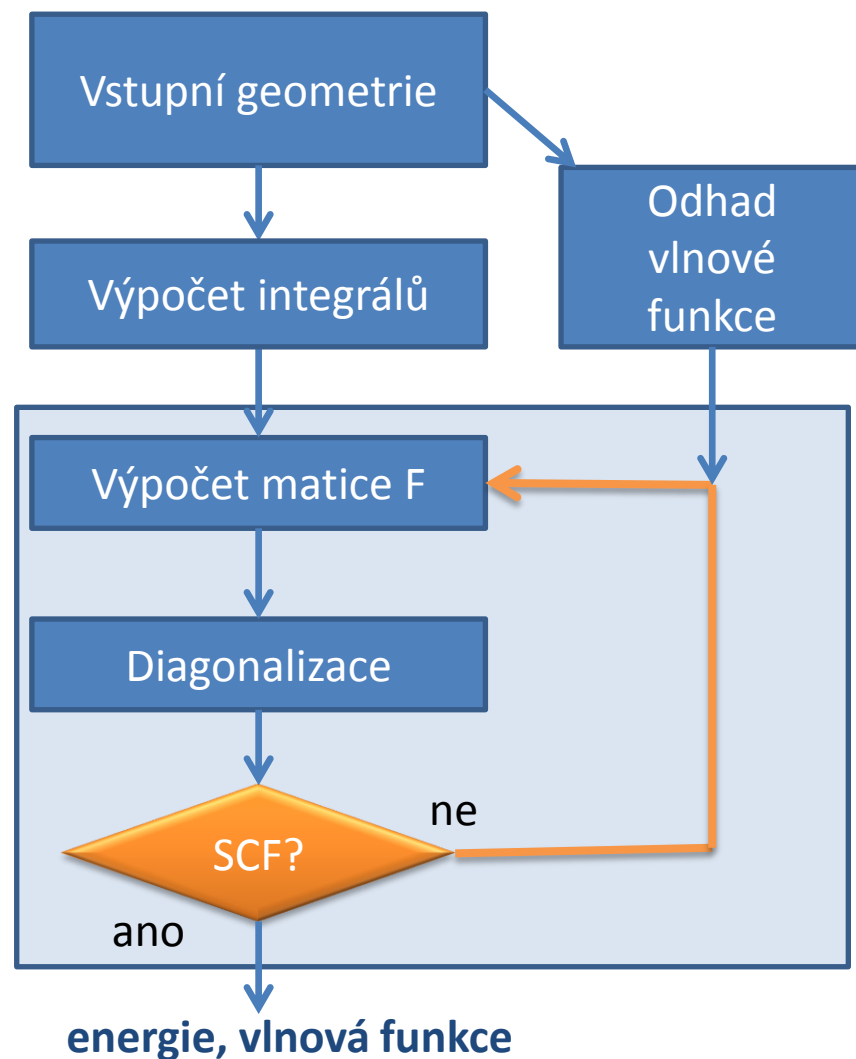
## posun virtuálních orbitalů (shift)

- zvětšením HOMO-LUMO separace se zabrání oscilacím z důvodu měnícího se obsazení hraničních orbitalů

## DIIS (direct inversion in the iterative subspace)

- jedná se o extrapolační techniku, která se na základě chyb z předchozích iterací SCF snaží zpřesnit nový odhad

Moderní implementace dle chování odhadu vlnové funkce automaticky volí/kombinují akcelerační techniky.



# Výpočet energie a vlnové funkce

Energie základního stavu:

$$E_{HF} = E + E_{NN}$$

$$E = \sum_i^{occ} (\varepsilon_i + H_{ii})$$

energie elektronů

$$E_{NN} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}$$

repulze mezi jádry

Vlnová funkce:

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}_i)$$

↓ obsazené orbitaly

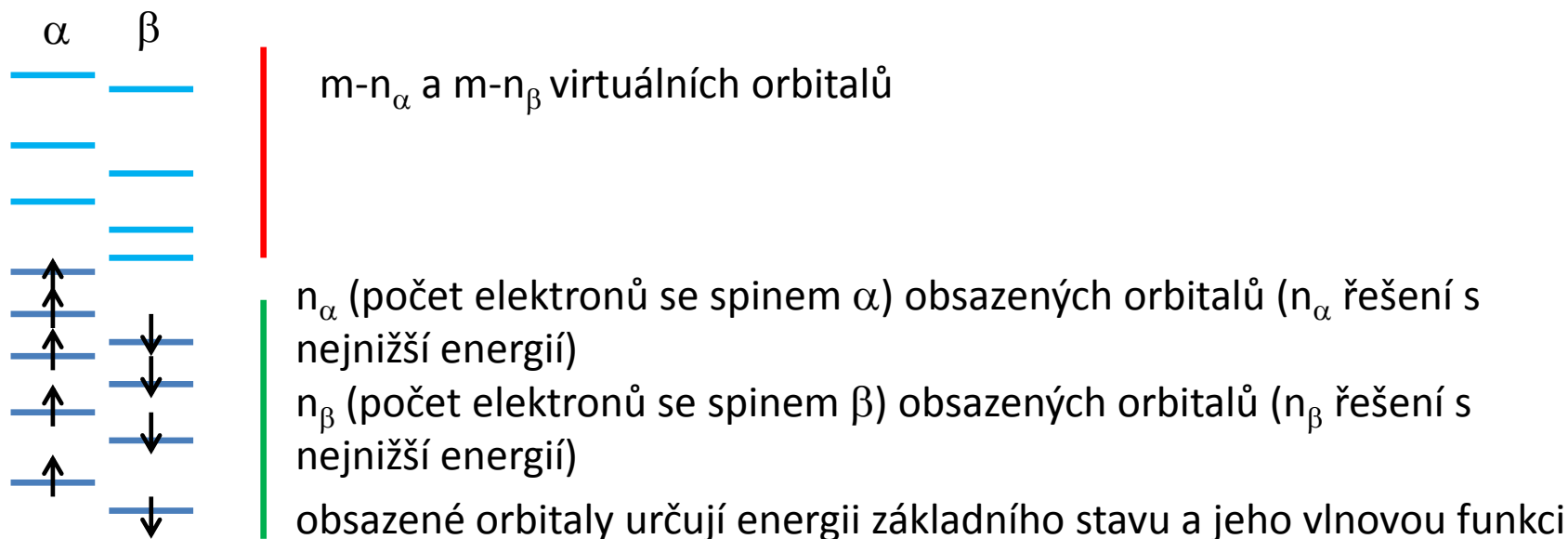
$$\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = \sum_P \text{sign}(P) \{ \varphi_1(r_1) \chi_1(\sigma_1) \varphi_2(r_2) \chi_2(\sigma_2) \dots \varphi_n(r_n) \chi_n(\sigma_n) \}$$

# UHF metoda

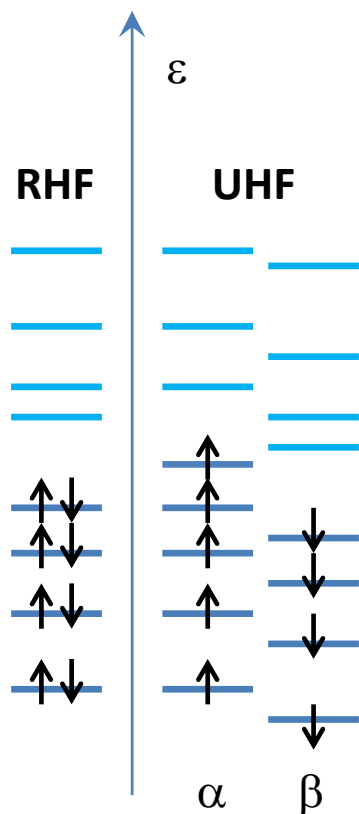
Pomocí variačního počtu lze dojít k vlastnímu problému, který poskytuje informaci o optimálních jednoelektronových funkcích.

$$\mathbf{F}^{\alpha} \mathbf{c}_i^{\alpha} = \varepsilon_i^{\alpha} \mathbf{S} \mathbf{c}_i^{\alpha} \quad \mathbf{F}^{\beta} \mathbf{c}_i^{\beta} = \varepsilon_i^{\beta} \mathbf{S} \mathbf{c}_i^{\beta}$$

Řešením je  $m$  (velikost báze) vlastních čísel  $\varepsilon$  a vlastních vektorů  $\mathbf{c}$ . Vlastní čísla  $\varepsilon$  reprezentují energii jednoelektronových funkcí (orbitalů). Orbitaly s  $\alpha$  a  $\beta$  spinem se řeší zvlášť, spojníkem mezi oběma doménami je interakce mezi elektrony.



# Obsazování orbitalů



**Obsazení orbitalů je důležité** pro výpočet matice hustoty (přispívají pouze obsazené orbitály). Výchozí obsazení je realizováno postupným zaplňováním orbitalů podle jejich rostoucí energie s cílem dosažení všech elektronů určeného z **celkového náboje systému**  $q_{total}$  a dosažení požadované **spinové multiplicity**  $M$ .

**Počet elektronů:**

$$n = \sum_{k=1}^N Z_k - q_{total}$$

**Počet nespárovaných elektronů (S - celkový angulární spin):**

$$n_{unpaired} = 2S = M - 1$$

**Označování stavů:**

- singlet  $M=1$ ,  $S=0 \times 1/2$
- doublet  $M=2$ ,  $S=1 \times 1/2$
- triplet  $M=3$ ,  $S=2 \times 1/2$

$$M = 2S + 1$$

$\varepsilon$  - energie jednoelektronových orbitalů

RHF metoda nemůže mít  $M$  větší než 1.

# SCF - Tipy

SCF metoda by měla poskytnout řešení do 30 iterací, typicky do 15 iterací, při optimalizacích geometrie při malých změnách geometrie do 8 iterací. Pokud metoda nekonverguje nebo konverguje pomalu tak jednou z možných příčin může být následující:

- **špatná kombinace celkového náboje a multiplicity**
  - znovu se pořádně zamyslet nad tím co počítáme
- **geometrie je příliš vzdálená od lokálního minima**
  - použít lepší vstupní geometrii (předoptimalizovanou molekulovou mechanikou nebo jinou (levnější a stabilnější) QM metodou)
- **nevhodný prvotní odhad vlnové funkce**
  - použít jinou metodu pro vytvoření prvotního odhadu vlnové funkce
  - použít menší bázi, výslednou vlnovou funkci projektovat na vyšší bázi a použít jako odhad pro finální výpočet
  - zvýšit celkový náboj o +2 (odebrat dva elektrony, kationty mají větší HOMO-LUMO separaci), výslednou vlnovou funkci použít jako odhad pro stav se správným celkovým nábojem
  - u UHF je nutné zajistit, aby výchozí odhad pro  $\alpha$  a  $\beta$  spin nebyl identický (Guess=Mix), obzvláště pokud se jedná o singlet
  - ručně změnit obsazení výchozích orbitalů
  - zvýšit maximální počet kroků a být trpělivý ...

V programu gaussian je metoda (Stable), která testuje stabilitu (správnost) řešení vlnové funkce poskytnuté metodami HF nebo DFT.

# Bázové funkce

---

---

# Bázové funkce (Báze)

Popis je **exaktní**, pokud použijeme **úplný systém bázových funkcí** (nekonečně velkou sadu orthonormálních funkcí).

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}_i)$$

Výpočetní komplexita HF metody:

$$O(m^4) \rightarrow O(m^2)$$
$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma | \lambda\nu) \right]$$

ve skutečnosti je počet integrálu větší v důsledku kontrakce bázových funkcí

Z praktického (numerického) hlediska je však nutné použít **omezený počet bázových funkcí**. Volba bázových funkcí a jejich počet ovlivňuje **rychlost** výpočtu a **přesnost** dosažených výsledků.

Typy bázových funkcí:

- **atomové orbitaly** (atomic orbitals)
- planární vlny (planewaves) - fyzika pevných látek
- ....

# Atomové orbitaly

Jako atomové orbitaly se používají funkce centrované na atomech a mající tvar obdobný jako řešení SR pro atom vodíku.

$$\chi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

radiální složka

angulární složka (kulové funkce)

Báze jsou ortogonální jen v rámci daného atomu. Protože jsou funkce umístěné na více atomech, tak celá báze netvoří ortogonální set. Tento nedostatek je odstraněn použitím překryvové matice v Roothanových rovnicích.



# Angulární složka AO

kulové funkce (spherical harmonics), normalizační faktor není uveden

l	m	označení	polární souřadnice	Kartézské souřadnice
0	0	s	1	1
1	-1	$p_x$	$\sin(\theta)\cos(\varphi)$	$x/r$
	0	$p_y$	$\sin(\theta)\sin(\varphi)$	$y/r$
	1	$p_z$	$\cos(\theta)$	$z/r$
2	-2	$d_{xy}$	$\sin(\theta)\sin(\theta)\sin(2\varphi)$	$xy/r^2$
	-1	$d_{xz}$	$\sin(\theta)\cos(\theta)\cos(\varphi)$	$xz/r^2$
	0	$d_{yz}$	$\sin(\theta)\cos(\theta)\sin(\varphi)$	$yz/r^2$
	1	$d_{x^2-y^2}$	$\sin(\theta)\sin(\theta)\cos(2\varphi)$	$(x^2-y^2)/r^2$
	2	$d_{3z^2-r^2}$	$3\cos(\theta)\cos(\theta)-1$	$(3z^2-r^2)/r^2$

$$x^l y^k z^m$$

$$l + k + m = 2$$

$xy/r^2$
$xz/r^2$
$yz/r^2$
$x^2/r^2$
$y^2/r^2$
$z^2/r^2$

sférické (kanonické) d-funkce

Kartézské d-funkce

V definici báze funkce/setu je uvedeno, zda-li používá kanonické funkce pro  $l > 1$ .

# Radiální složka AO - STO

**Slater Type Orbital (STO):** vychází z řešení SR pro atom vodíku

$$R_n(r) = N_R r^{n-1} \exp(-\zeta r)$$

normalizační faktor

pouze největší mocnina z polynomu  
řešení pro atom vodíku

Některé integrály je obtížné vypočítat pro AO využívající STO. Přesto existuje několik programů, které jsou schopny pracovat s bázemi využívajícími STO. Jedná se např. o ADF či Mopac.

Hodnoty  $\zeta$  se počítají pomocí empirických pravidel nebo mohou být získány z řešení HF metody pro jednotlivé atomy.

# Radiální složka AO - GTO

Gaussian Type Orbital (GTO):

$$R_l(r) = N_R r^l \exp(-\zeta r^2)$$

normalizační faktor

pro vykrácení faktoru z úhlové části AO

Integrály obsahující GTO se snadněji integrují. Dále umožňují zjednodušit vícecentrové dvou-elektronové integrály na jednocentrové nebo dvoucentrové integrály.

$$\mu\nu \propto \exp(-\zeta_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)^2) \exp(-\zeta_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)^2) \propto \exp(-\zeta'(\mathbf{r} - \mathbf{r}_C)^2)$$

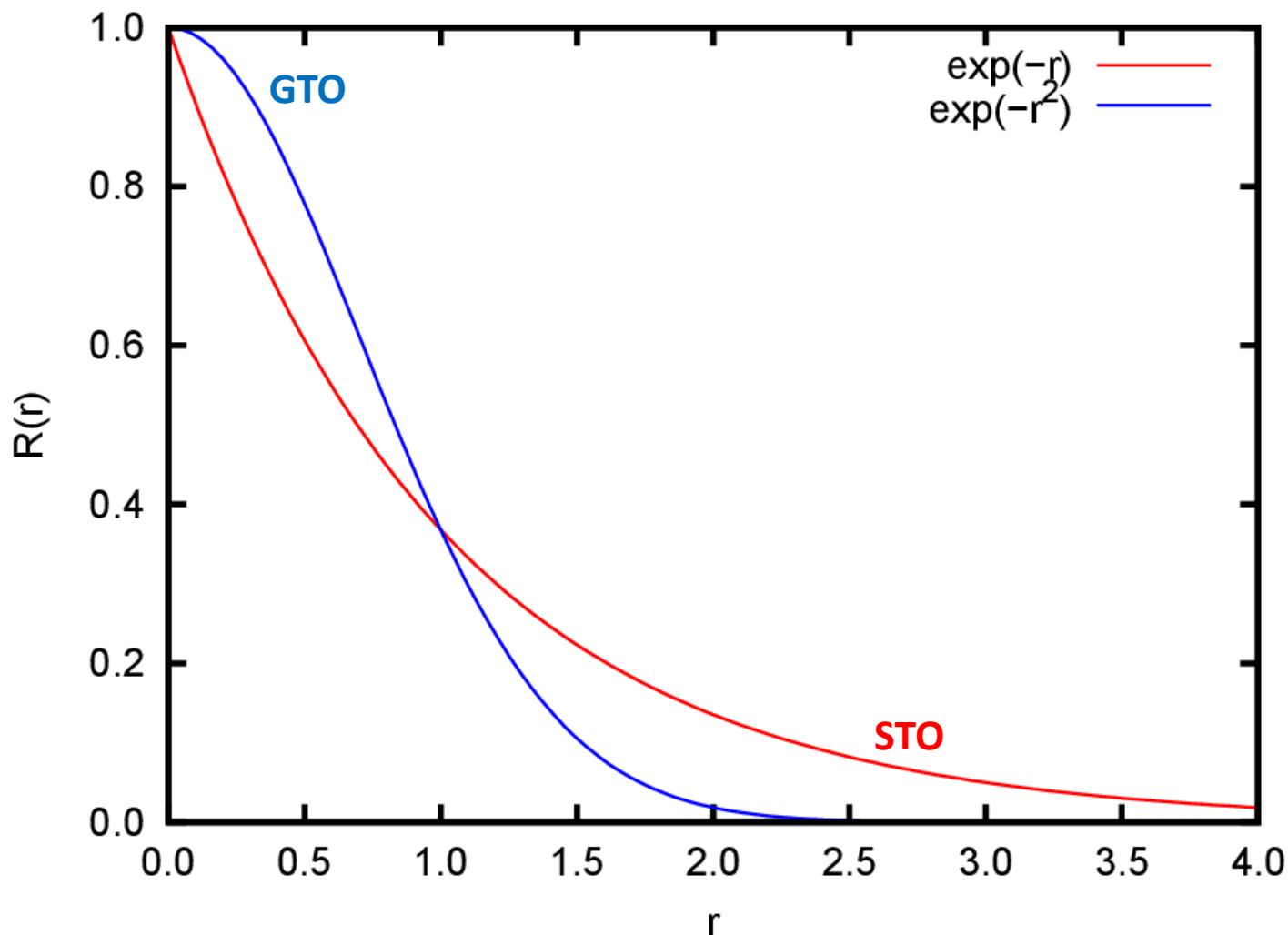
dvě centra (možnost)  
polohy atomů, na kterých je  
AO centrován

$$\mathbf{r}_C = \frac{\zeta_1 \mathbf{r}_A + \zeta_2 \mathbf{r}_B}{\zeta_1 + \zeta_2}$$

jedno centrum na  
spojnici atomů A a B

Hodnoty  $\zeta$  mohou být získány z řešení HF metody pro jednotlivé atomy popř. s podobných STO.

# Srovnání STO a GTO



**Nevýhoda GTO:** Špatně popisuje situaci v blízkosti jádra a pro větší vzdálenosti od jádra.



# Poplovy báze

## Příklady:

3-21G

6-31+G\*\*

j-klG

j-klmG

## Příklady:

6-311G

6-311++G\*\*

j,k,l,m – počet primitivních funkcí v kontrakci

j – pro vnitřní AO orbitaly

k,l,m – pro valenční AO orbitaly

DZ – double zéta

TZ – triple zéta

## \*Valence split báze: DZ (double zéta), TZ (triple zéta),..., XZ

každý valenční AO báze je rozdělen na dva, tři,..., X samostatně optimalizovaných AO (každý mající různou hodnotou parametru  $\zeta$  (zéta) nebo jinou kontrakci)

## \*Polarizační funkce:

Jsou použity AO s vedlejším kvantovým číslem vyšším (většinou o +1) než je nejvyšší hodnota v minimální bázi atomu.

\* - na těžké atomy

\*\* - na těžké a lehké (H, He) atomy

## \*Difúzní funkce:

Jsou použity AO s malou hodnotou  $\zeta$ , které lépe popisují vzdálenější oblasti od atomu (důležité pro popis aniontů).

+ - na těžké atomy

++ - na těžké a lehké (H, He) atomy

\* používané i v jiných bazích

# Poplovy báze – 6-31G

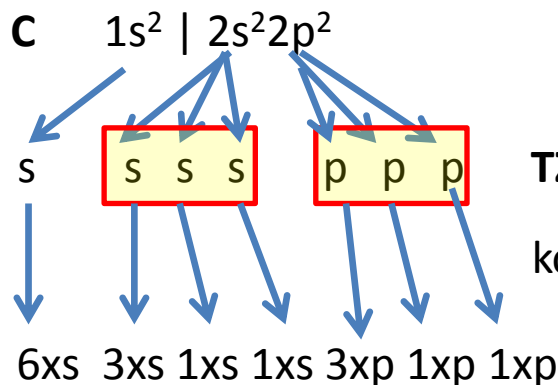
		$\zeta$	$\alpha$	C $1s^2   2s^2 2p^2$					6-31G	
				s	s	s	p	p		DZ
C	6									
S		3047.5249000	0.0018347							
		457.3695100	0.0140373							
		103.9486900	0.0688426							
		29.2101550	0.2321844							
		9.2866630	0.4679413							
		3.1639270	0.3623120							
SP	3			6xs	3xs	1xs	3xp	1xp		
		7.8682724	-0.1193324							
		1.8812885	-0.1608542							
		0.5442493	1.1434564							
SP	1									
		0.1687144	1.0000000							

kontrakce

řadí se podle narůstající hodnoty vedlejšího kvantového čísla

# Poplovy báze – 6-311+G\*

C	$\zeta$	$\alpha$
S 6		
4563.2400000		0.00196665
682.0240000		0.0152306
154.9730000		0.0761269
44.4553000		0.2608010
13.0290000		0.6164620
1.8277300		0.2210060



**6-311+G\***

TZ  
kontrakce

SP			
3			
20.9642000	0.1146600	0.0402487	
4.8033100	0.9199990	0.2375940	
1.4593300	-0.00303068	0.8158540	
SP 1			
0.4834560	1.0000000	1.0000000	
SP 1			
0.1455850	1.0000000	1.0000000	

TZ

SP 1			
<b>0.0438000</b>	1.0000000	1.0000000	

difúzní funkce +

D 1			
0.6260000	1.0000000		

polarizační funkce \*



# Dunningovy báze

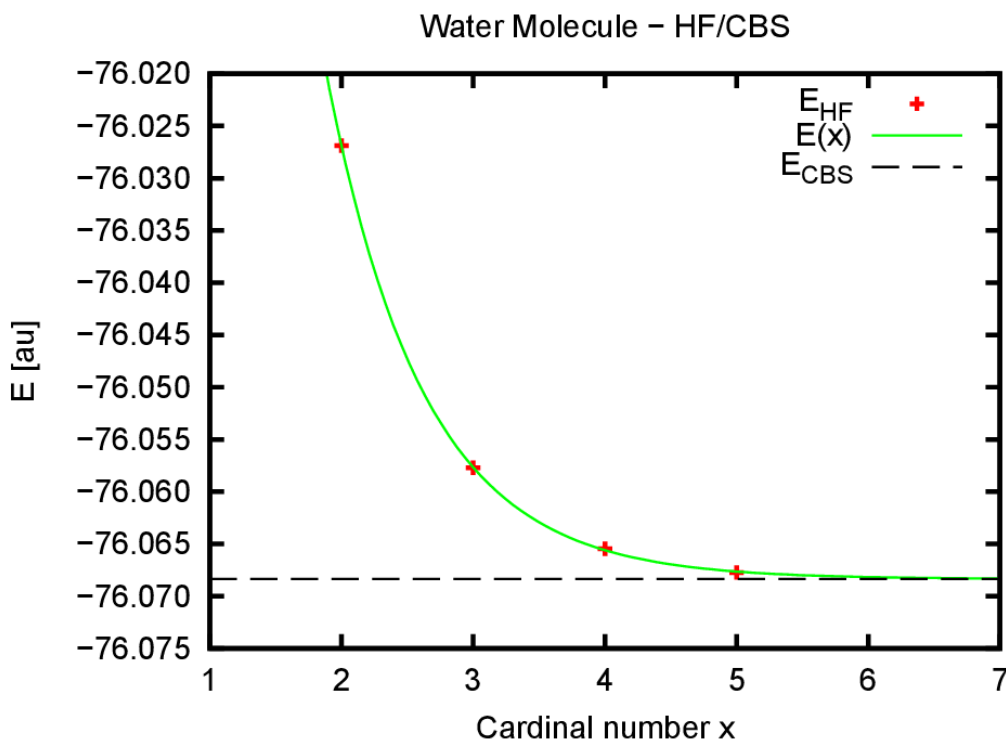
## [aug-]cc-pVXZ

Příklady:

cc-pVDZ

aug-cc-pVTZ

Jedná se o korelačně konzistentní (cc) X-zéta báze, které jsou navrženy tak, aby hodnota energie **konvergovala k limitě úplné báze** (CBS – Complete Basis Set). Polarizační funkce jsou již součástí báze. Difuzní funkce lze zahrnout pomocí prefixu aug.



$$E(x) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-Bx}$$

A, B – empirické parametry

Hodnotu  $E_{\text{CBS}}$ , A, B lze získat z tří nebo více výpočtů energie s různou hodnotou kardinálního čísla x.

Kardinální číslo x

D(2), T(3), Q(4), ...

# Jakou bází použít?

Při volbě báze hraje roli celá řada faktorů (rychlost a přesnost výpočtu, typ počítané vlastnosti: geometrie, energie, další vlastnosti počítané z vlnové funkce). **Vhodnost báze je nutné vždy ověřit testovacím výpočtem.**

- Minimální báze typu STO-nG lze použít pouze pro kvalitativní analýzy (výchozí odhad vlnové funkce u komplikovaných systémů).
- Z Poplových bází je použitelným minimem 6-31G\*, které přibližně odpovídá bázím cc-pVDZ nebo def2-SVP. Tyto báze jsou vhodné pro optimalizace geometrie, které nejsou tak citlivé na použitou bázi.
- Pro výpočet interakčních energií je však zapotřebí použít TZ (def2-TZVP, cc-pVTZ ) či vyšší split valence báze. V ideálním případě pracovat s extrapolací na CBS.
- Pro anionty je nutné použít difúzní funkce.

Přehled bází v různých formátech včetně literárních zdrojů:

**Basis Set Exchange**

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>

# Výpočet interakční/reakční energie

---

# Výpočet reakční energie

tabule

tabule

# Domácí úkol

1. Jsou výpočty interakční energie za pomoci bazových funkcí používající planární vlny zatíženy BSSE? Odpověď zdůvodněte.
2. Napište anotaci kontrakce primitivních funkcí v bázi def2-TZVPP pro atom dusíku.
3. Proč se celková energie elektronů  $E$  v metodě HF nerovná součtu energií jednoelektronových orbitalů ( $\epsilon_i$ )?