

Metoda Konfigurační interakce - CI („configuration interaction“)

Rozvoj vlnové funkce ve tvaru slaterových determinantů - vychází z Slaterova determinantu plynoucího z řešení HF rovnic:

$$\Psi_0 = D_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & & & \\ \dots & & & \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

- Referenční determinant D_0
- Obecně můžeme sestavit celou řadu determinantů z HF orbitalů (obsazených i neobsazených).

Nahrazením orbitalu $i=2$ neobsazeným orbitalem a (změna 2. Sloupce) získáme jiný Slaterův det. D_i^a

$$\Psi_i^a = D_i^a = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_a(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & & & \\ \dots & & & \\ \varphi_1(n) & \varphi_a(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Množina Slaterových det. Vzniklých záměnou jednoho obsazeného (i) za jeden neobsazený (a) orbital v referenčním D_0 det. - soubor MONOEXCITOVANÝCH (“single-excítovaných” determinantů)

$$\Psi^s = D^s = \sum_{i=1}^n \sum_{a=n+1}^b c_i^a D_i^a$$

Analogicky se vytvoří soubor DIEXCITOVANÝCH (či tri- nebo tetra- excítovaných) determinantů

$$\Psi^D = D^D = \sum_{i \neq j}^{\text{occ}} \sum_{a \neq b}^{\text{unocc}} c_{ij}^{ab} D_{ij}^{ab}$$

Podle rozsahu rozvoje vlnové funkce Ψ^{CI} hovoříme o CIS, CISD, CISDTQ, úplná-CI

Není metoda na výpočet korelační energie

E^{CI} se získá varičně - hledají se rozvojevé koeficienty - MO koef. se nemění

VÝHODY: koncepčně jednoduchá metoda, variační

NEVÝHODY: není “size-consistent”

Příklad: He...He dimer

$$E^{\text{int}} = E(\text{He}\dots\text{He}) - 2E(\text{He})$$

Samotný atom He: $\psi^{\text{SD}} = \psi^{\text{full}}$

To neplatí pro dimer He...He !!!! => neekvivalentní popis monomeru a dimeru

OBECNĚ: CISD poskytuje procentuelně méně korelační energie pro systémy s více elektrony (He atom ... 100%, systém s ~100 elektrony ... 60%)

Problém přetrvává také pro CI-SDTQ, ale v menší míře

Úplná CI: poskytuje přesnou korelační energii (pro použitou bázi) - size-konzistentní referenční výpočty, testování ostatních metod
výpočetně velmi drahé

$$\frac{b!(b+1)!}{n!(n+1)!(b-n)!(b-n+1)!}$$

b ... počet bázevých funkcí
n ... počet obsazených MO
ethan ... $\sim 10^{19}$

Korekce na “size-consistency”

řada jednoduchých korekčních schémat - Pople, Davidson

$$\Delta E_Q \approx (1 - C_0^2)(E_{CI-SD} - E_{HF})$$

Metoda CI je dnes již zastaralá (vyjma úplné CI) !!!

Moderní varianty CI metody:

AQCC (“averaged quadratic coupled-clusters”) ... Szalay, Bartlett

ACPF (“averaged” coupled-pairs functional) ... Gdanitz, Ahlrichs

Multireferenční varianty CI metod: MR-CI, MR-AQCC, MR-ACPF

Využití: systémy z degenerovanými hraničními orbitaly, elektronicky vzbuzené stavy

- systémy, kde referenční vlnová funkce nemůže být reprezentována jediným Slaterovým determinantem

Příklad: diradikál TME (C_6H_8)

rozdělení MO orbitalů, schéma π -orbitalů

Metoda vázaných klastrů - CC („coupled clusters“)

Čížek, Paldus

Vlnová funkce se hledá ve tvaru:

$$= e^{\hat{T}} \Psi_0$$

$$e^{\hat{T}} \cong 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \dots$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

$$\hat{T}_1 = \sum_{\substack{neobs \\ obs}} t_i^a \Psi_i^a$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{\substack{neobs \\ obs}} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}$$

Vezmeme-li T úplné ... ekvivalent úplné CI. V praxi se používá aproximativní T:

$$\text{CCSD} \quad T \approx T_1 + T_2$$

CCSD(T) ... “triple” excitace se počítají jako v poruchové teorii (čtvrtý řád)

VÝHODY: size-konzistentní

NEVÝHODY: komplikovaná (a výpočetně náročná) formulace MR varianty

Metody funkcionálu hustoty - DFT („Density function theory“)

Energie systému nezávisí na MO ale pouze na elektronové hustotě ρ : $E[\rho]$

První Hohenbergův-Kohnův teorém

Vlnová funkce nedegenerovaného základního stavu mnohoelektronového systému $\psi(r)$ je jednoznačným funkcionálem jednoelektronové hustoty $\rho(r)$:

$$\psi(r) = \psi[\rho(r)].$$

Potom je jednoznačným funkcionálem i energie $E[\rho]$, která je dána vztahem

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{eJ}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho],$$

kde výrazy $F_{HK}[\rho]$ a $V_{ee}[\rho]$ jsou definovány

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{„neklasický člen“}.$$

Symbol $T[\rho]$ značí funkcionál kinetické energie, $V[\rho]$ funkcionál potenciální energie, $J[\rho]$ představuje klasickou repulsi a „neklasický člen“ je hlavní část „výměnné-korelační energie“.

Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém

Energii systému lze získat pomocí variačního principu $\partial E / \partial \rho = 0$.

Pro zkoušku hustotu $\rho'(r)$, takovou, že

$$\rho'(r) \geq 0 \text{ a } \int \rho'(r) dr = N, \text{ je } E_0 \leq E[\rho'],$$

kde $E[\rho']$ je funkcionál energie. Z toho plyne, že $\langle \psi' | H | \psi' \rangle = \int \rho'(r) v(r) dr + F_{HK}[\rho'] = E[\rho'] \geq E[\rho]$.

Minimum energie $E[\rho]$ nalezneme z rovnice

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(r)} = v(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho]}{\partial \rho(r)}$$

s podmínkou $\int \rho(r) dr = N$.

$F_{HK}[\rho]$ je univerzální funkcionál hustoty $\rho(r)$, jakmile získáme nějakou explicitní formu (aproximativní či přesnou) pro $F_{HK}[\rho]$, můžeme aplikovat tuto metodu na nějaký systém.

Praktické provádění DFT výpočtů:

Kohnovy-Shamovy rovnice - formálně velice podobné HF rovnicím

Celková elektronová hustota se získá z Kohnových-Shamových orbitalů

$$\rho(r') = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2.$$

Problém: tvar $F_{XC}[\sigma]$ není znám
existuje mnoho aproximativních funkcionalů

Přehled nepoužívanějších výměnných a korelačních funkcionalů hustoty

	Výměnná energie		Korelační energie	
Lokální LDA, LSD	S	Slater, Dirac	VWN	Vosko, Wilk, Nusair
			PZ	Perdew, Zunger
Nelokální NLSD (GC)	B	Becke	LYP	Lee, Young, Parr
	PW91	Perdew, Wang	PW91	Perdew, Wang
			P86	Perdew
Hybridní	BH	Pople		
	B3 (B93)	Becke		

Srovnání spolehlivosti DFT s tradičními *ab initio* metodami

Vibrační analýza

Problém: nelze přímo srovnávat vypočtené harmonické frekvence s experimentálně naměřenými anharmonickými frekvencemi

Soubor molekul obsahující atomy hlavních skupin pro které je známa exp. Harm. ω

Metoda	Průměrná odchylka [cm^{-1}]
HF	168
MP2	99
QCISD	42
SVWN	75
BLYP	73
BHLYP	96
B3P86	22
B3LYP	21

Molekuly obsahující přechodný kov

HF	katastrofa
MP2	špatné zejména pro první řádek
GC	20-40 cm^{-1} odchylka mezi ω_{calc} a ν_{exp}
B3LYP	škálovací faktor 0.97

Method	f ^a	RMS ^b	10% ^c	Problematic Cases (Deviations larger than 100 cm ⁻¹)
HF	0.8953	50	10	233(O ₂), 221(O ₃ , F ₂), 180(¹ A ₁ -CH ₂), 164(F ₂ O), 139(N ₂), 120(N ₂ F ₂), 115(HOF, NF ₃), 103(NCIF ₂)
MP2	0.9434	63	10	660(O ₃), 304(NO ₂), 277(N ₂), 225(O ₂), 150(HF), 149(¹ A ₁ -CH ₂), 142(HC ₂ H), 136(HC ₄ H), 131(CINS), 120(ClC ₂ H), 117(H ₂), 115(³ B ₂ -CH ₂), 111(C ₂ N ₂), 101(FCN)
QCISD	0.9537	37	6	202(¹ A ₁ -CH ₂), 129(HF), 117(C ₂ H ₂), 101(O ₃)
BLYP	0.9945	45	10	224(¹ A ₁ -CH ₂), 189(H ₂), 165(HF), 116(OH), 113(SO ₃), 112(³ B ₁ -CH ₂), 111(SO ₂), 109(C ₂ H ₂)
BP86	0.9914	41	6	229(¹ A ₁ -CH ₂), 142(H ₂), 115(HF), 114(³ B ₂ -CH ₂), 106(F ₂)
B3LYP	0.9614	34	6	204(¹ A ₁ -CH ₂), 132(HF), 125(F ₂), 121(H ₂), 110(O ₃)
B3P86	0.9558	38	4	204 (¹ A ₁ -CH ₂), 146(F ₂), 139(O ₃)
B3PW91	0.9573	34	4	204 (¹ A ₁ -CH ₂), 140(F ₂), 137(O ₃)

Vazebné energie

Schopnost metod spolehlivě popsat vazebné poměry v molekule zjišťujeme obvykle z ATOMIZAČNÍCH ENERGIÍ (velice citlivé na spolehlivost metod - všechny vazby v molekule zanikají)

Metoda	Průměrná absolutní Odchylka (kcal/mol)
SVWN	36,4
BLYP	4,7
B3LYP	2,4
G2	1,2

Excitační energie atomů přechodných kovů

Metoda	Průměrná absolutní odchylka [eV]	
	M (neutrální)	M ⁺
HF	0,86	1,32
MP2	0,55	0,35
QCISD(T)	0,14	0,23
SVWN	0,74	0,32
BLYP	0,55	0,18
B3LYP	0,33	0,16

Ioniční potenciály a elektronové afinity molekul obsahujících atomy hlavních skupin

Metoda	Průměrná absolutní odchylka [eV]	
	Ionizační potenciál	Elektronová afinita
SVWN	0,69	0,74
BLYP	0,20	0,11
B3LYP	0,17	0,11
G2	0,05	

Dipólové momenty malých molekul

Molecule	HF	MP2	SVWN	BLYP	B3LYP	Exp.
CO	-0.25	0.31	0.24	0.19	0.10	0.11
H ₂ O	1.98	1.85	1.88	1.80	1.86	1.85
H ₂ S	1.11	1.03	1.15	0.97	1.01	0.97
HF	1.92	1.80	1.81	1.75	1.80	1.83
HCl	1.21	1.14		1.08	1.12	1.11
NH ₃	1.62	1.52	1.57	1.48	1.52	1.47
PH ₃	0.71	0.62		0.59	0.62	0.57
SO ₂	1.99	1.54		1.57	1.67	1.63

Slabé mezimolekulové interakce

Vodíková vazba:

	Reference	B3LYP	BLYP
$\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$	32.9	2.9	3.1
$\text{FH} \cdots \text{NH}_3$	12.6	0.4	0.2
$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$	5.0	-0.2	-0.6
$\text{FH} \cdots \text{OC}$	1.7	-0.3	-0.6

Disperzní energie:

(molekuly jako He_2)

Z principiálních důvodů nemohou být spolehlivě popsány pomocí DFT metod