

Úvod do kvantové chemie

Operátory

Postuláty kvantové mechaniky

Schrodingerova rovnice

Aprximace vedoucí k Hartree-Fockově metodě

Slaterův determinant

Hartree-Fock metoda

Báze atomových orbitalů

Korelační energie

Metody výpočtu korelační energie

Operator algebra

OPERATOR - a rule that transform a given function into another function

$$\hat{O} f(x, y) = g(x, y)$$

Linear operator: $\hat{O}(f_1 + f_2) = \hat{O} f_1 + \hat{O} f_2$

$$\hat{O} c f_1 = c \hat{O} f_1$$

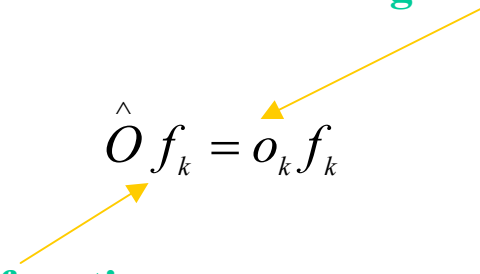
Commutator: $[\hat{P}, \hat{Q}] = \hat{P} \hat{Q} - \hat{Q} \hat{P}$

Eigenfunctions and eigenvalues:

$$\hat{O} f_k = o_k f_k$$

Eigenfunction

Eigenvalue



Diracova notace:
("bracket")

$$\int \Phi^*(x)\Phi(x)dx = \langle \Phi(x) | \Phi(x) \rangle = \langle \Phi | \Phi \rangle$$

$$\int \Phi^*(x)\hat{H}\Phi(x)dx = \langle \Phi(x) | \hat{H} | \Phi(x) \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

"bra"-vector

"ket"-vector

Orthonormální funkce

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Kroneckerova delta

$$\int \varphi_i^*(x)\varphi_j(x)dx = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \langle i | j \rangle = 0 \dots i \neq j$$

$$\int \varphi_i^*(x)\varphi_i(x)dx = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \langle i | i \rangle = 1$$

Hermitovský operators:

$$\int f_1^*(x)\hat{O}f_2(x)dx = \int f_2(x)\hat{O}^*f_1^*(x)dx$$

Vlastní hodnoty jsou reálná čísla !

Vlastní funkce tvoří ÚPLNOU SADU ORTHONORMÁLNÍCH FUNKCÍ

$$\Phi = \sum_k c_k f_k$$

$$c_k = \langle f_k | \Phi \rangle$$

Srovnání klasické a kvantové mechaniky

KLASICKÁ MECHANIKA

Pohyb částice se řídí druhým
Newtonovým zákonem:

$$F = m \cdot a = m \frac{d^2 x}{dt^2}$$

Známe-li pozici a rychlost částice v čase t_0 a sílu $F \Rightarrow$ můžeme vypočítat souřadnice a hybnost v libovolném okamžiku
 \Rightarrow Úplný determinismus

KVANTOVÁ MECHANIKA

V důsledku principu neurčitosti ani nemůžeme splnit podmínky pro to, abychom mohli determinovat budoucí stav systému.

Postulujeme existenci vlnové (stavové) funkce $\Psi(x,t)$, která je funkcí souřadnic a času.

Pravděpodobnostní popis: čtverec vlnové funkce

$$|\Psi(x,t)|^2 dx$$

Udává pravděpodobnost s jakou bude v čase t systém mít souřadnice x .

POSTULÁTY KVANTOVÉ MECHANIKY

1. Postulát

Ke každé pozorovatelné fyzikální veličině A existuje lineární hermitovský operátor \hat{A} , který lze získat následujícím postupem:

1. vyjdeme z klasického výrazu pro příslušnou veličinu vyjádřenou v kartézských souřadnicích a hybnostech
2. souřadnice a čas ponecháme beze změny
3. za hybnost p_x dosadíme operátor hybnosti

$$p_x \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

2. Postulát

Stav systému je popsán vlnovou funkcí Φ , která musí splňovat následující podmínky:

1. existuje v celém definičním oboru proměnných
2. je spojitá a konečná v definičním oboru (vyjma singulárních bodů)
3. je jednoznačná

Fyzikální interpretace vlnové funkce Φ : $[\Phi(x_1, \dots, x_n, t)]$

výraz $\Phi^* \Phi d\tau$ udává pravděpodobnost, že v čase t jsou proměnné $x_1 \dots x_n$ v intervalech (x_1, x_1+dx_1) až (x_n, x_n+dx_n)

Celková pravděpodobnost musí být rovna jedné:

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1 \quad (\text{normovaná funkce})$$

3. Postulát

Vlnová funkce Φ vyhovuje časově závislé Schrödingerově rovnici

$$\hat{H}\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

kde H je Hamiltonův operátor daného systému.

4. Postulát

Jediné možné hodnoty, které lze získat měřením pozorovatelné veličiny A jsou její charakteristické (vlastní) hodnoty a_k rovnice

$$\hat{A}\Psi_k = a_k \Psi_k$$

kde A je operátor pozorovatelné veličiny A a Ψ_k je vlastní funkcí operátoru A .

5. Postulát

Pro systém, který je ve stavu popsaném vlnovou funkcí Φ střední hodnota a pozorovatelné veličiny A

$$\bar{a} = \frac{\int \Phi^* \hat{A} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}$$

6. Postulát

Vlnová funkce popisující elektrony musí být antisymetrická vzhledem k záměně souřadnic dvou elektronů. (*Antisymetrizační postulát*)

7. Postulát

Elektronům přísluší vnitřní moment hybnosti – spin. (*Spinový postulát*)

NAVOZENÍ KVANTOVÉ MECHANIKY

Vyjdeme z Hamiltonovy formulace klasické mechaniky:

$$\text{Celková energie systému ... } H = T + V$$

(u konzervativního systému se H s časem nemění)

Pohyb částice podél osy x v potenciálu $V(x)$ =>

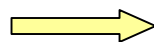
1. Pro studovaný systém vyjádříme T a V jako funkce souřadnic a hybností:

$$T = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2m}p_x^2$$

$$H \equiv E = \frac{1}{2m}p_x^2 + V(x)$$

2. Aplikuje první postulát:

$$p_x \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

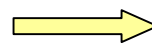


$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_x^2 + V(x)$$

3. Druhý postulát => existuje $\Psi(x)$ popisující stav systému

4. Aplikujeme čtvrtý postulát

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



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_x^2 + V(x) \right] \Psi_k(x) = E_k\Psi_k(x)$$

Schrödingerova rovnice pro pohyb částice podél osy x

Obdobně můžeme sestavit Hamiltonián a Schrödingerovu rovnici pro jakýkoliv systém.

1. Částice pohybující se ve 3-D
2. Atom vodíku
3. Atomy a molekuly obecně

Hamiltonián pro atom vodíku

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_I} \Delta_I - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

Hamiltonián pro molekulu vody:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^3 \frac{\Delta_I}{m_I} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{J>I}^3 \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

Kinetic energy of nuclei

Kinetic energy of electrons

Coulombic attraction nuclei-electron

Coulombic repulsion electron-electron

Coulombic repulsion nucleus-nucleus

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

Vodíkový atom (*atomy vodíkového typu*)

Jediný chemický systém řešitelný přesně.

Získané vlnové funkce – *vodíkové atomové orbitaly* – výchozí vlnové funkce pro řešení Schrödingerovi rovnice pro molekuly

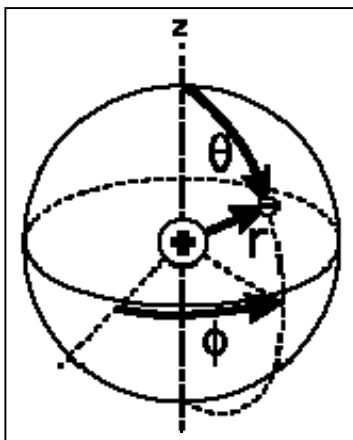
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_I} \Delta_I - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

Zanedbáme vzhledem k rozdílu hmotností

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{e^2}{r}$$

$$\Delta\Psi(x, y, z) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0$$

Schrödingerovi rovnice



Řešení se hledá ve sférických souřadnicích:

$$z = r \cdot \cos \theta$$

$$y = r \cdot \sin \theta \sin \phi$$

$$x = r \cdot \sin \theta \cos \phi$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$dx dy dz = r^2 dr \cdot \sin \theta d\theta \cdot d\phi$$

=> Schrödingerova rovnice ve sférických souřadnicích: $\Psi(r, \theta, \phi)$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e'^2}{r} \right) \Psi = 0$$

Umožňuje separaci proměnných:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Radiální
Část (n,l)

Úhlová
Část (l,m)

R a Y se řeší samostatně.

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e'^2}{r} \right) \Psi = - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right)$$

Energie vodíkového atomu – závisí pouze na hlavním kvantovém čísle !

$$E = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a} \right) = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \right) = -13,598 \frac{Z^2}{n^2} [eV]$$

$$a (=a_0) = 0,529 \text{ \AA}$$

$$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

Bohrův poloměr

náboj elektronu

permitivita vákua

Definice nuly energie

Degenerace energie

Atomová spektra – atom vodíku

Emisní spektrum atomu vodíku – linie 410, 434, 486, 656 nm

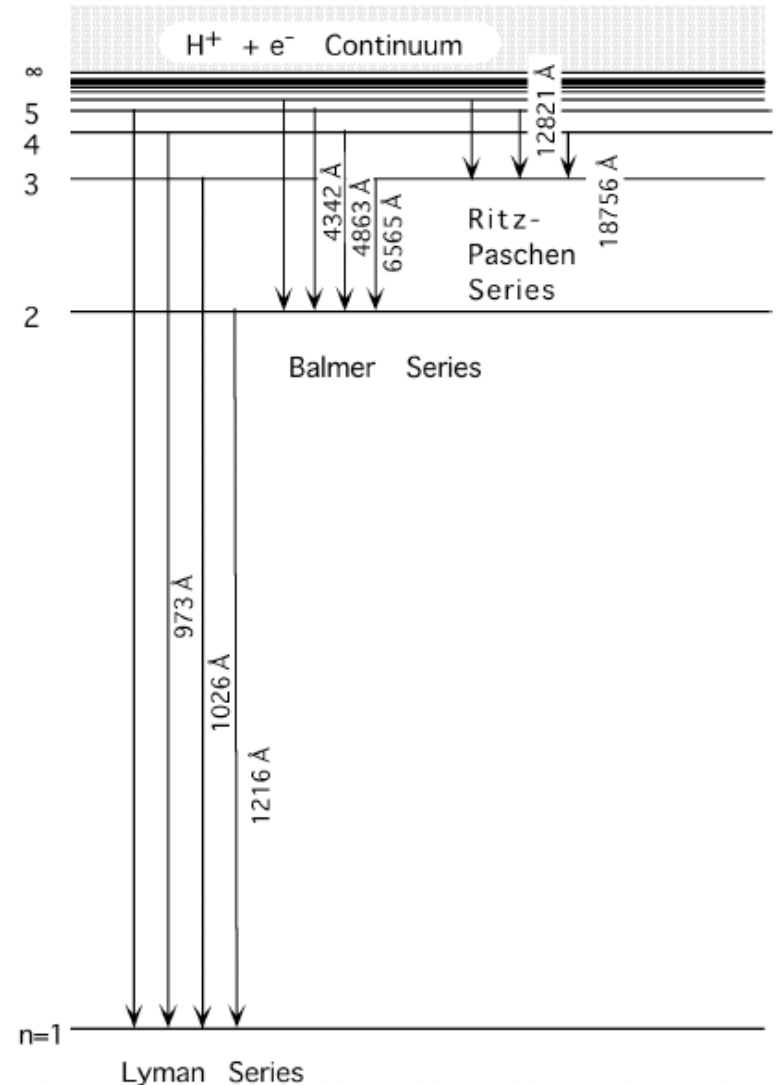
Balmer (1885) – pozorované vlnové délky jsou ve vztahu:

$$\tilde{\nu} \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \quad n \geq 3$$

Po objevení Lymanovi a Paschenovi série (řídící s podobným vztahem)

Rydberg (1890) – obecný výraz:

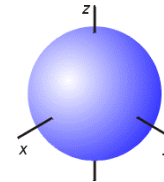
$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109\,677 \text{ cm}^{-1}$$



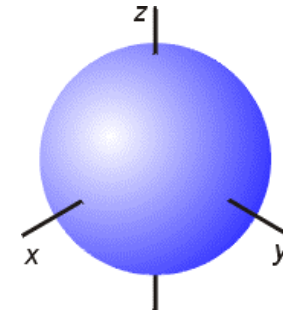
Řešením Schrödingerovi vlnové funkce pro atomy vodíkového typu

- Získáme jednoelektronové vlnové funkce – *orbitaly*
- Čtverec vlnové funkce udává pravděpodobnost nalezení elektronu v daném bodě
- Závisí na 3 kvantových číslech – používáme je ke klasifikaci orbitalu

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

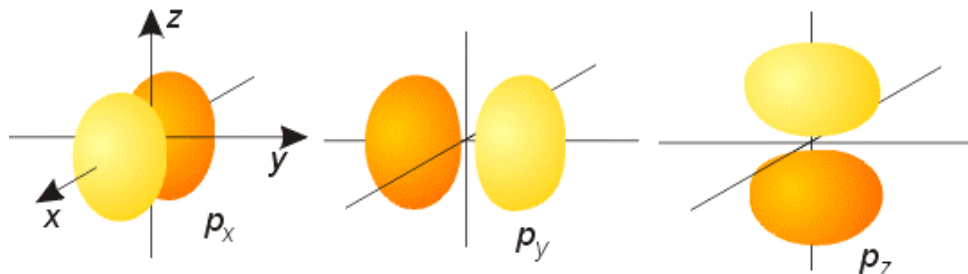


$$\Psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a}$$

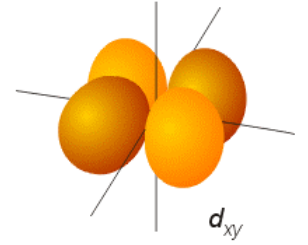
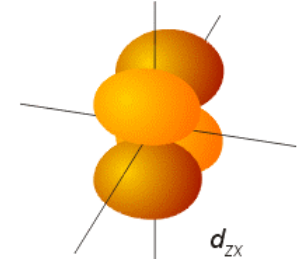
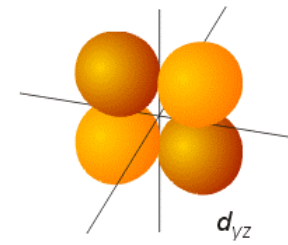
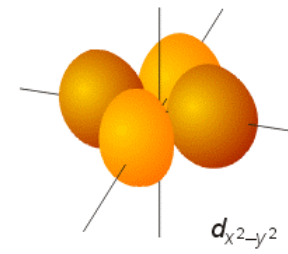
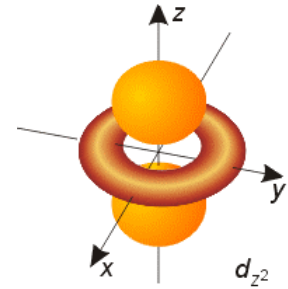


$$\Psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cdot \cos \theta$$

$(z = r \cos \theta) \Rightarrow 2p_z \text{ orbital}$



$$\Psi_{3,2,0} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \cdot (3\cos^2\theta - 1)$$



Atom helia

Jedno atomové jádro a dva elektrony

$$\hat{H} = -\cancel{\frac{\hbar^2}{2m_I}} \Delta_I - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{2e^{\prime 2}}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{2e^{\prime 2}}{r_2} + \frac{e^{\prime 2}}{r_{12}}$$

Zanedbáme

Závisí na souřadnicích obou elektronů

Závisí na souřadnicích elektronu 2

Závisí na souřadnicích elektronu 1

Nedovolí nám separovat proměnné
Neumíme řešit analyticky

Atom helia

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{2e'^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{2e'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{r_{12}}$$

Úplné zanedbání elektronové repulse

Hrubá aproximace !

=> Dovolí nám separovat proměnné

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{2e'^2}{r_1} \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{2e'^2}{r_2}$$

Separace proměnných v Hamiltoniánu nám dovolí hledat řešení (vlnovou funkci) ve tvaru produktu jednoelektronových funkcí (vezmeme ty z vodíkového atomu).

$$\Psi(1,2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$$

Řešíme dvě nezávislé (jednoelektronové) Schrödingerovi rovnice:

$$\hat{H}_1 \psi_1(1) = \varepsilon_1 \psi_1(1) \quad \hat{H}_2 \psi_2(2) = \varepsilon_2 \psi_2(2)$$

Celková energie systému bude součtem jednoelektronových energií:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Jako vlnovou funkcií vezmeme řešení atomu vodíkového typu $Z=2$ (He^+):

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$$\longrightarrow \varepsilon_1 = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a} \right) = -13,598 \frac{2^2}{1^2} = -54,4 [eV]$$

Totéž dostaneme pro druhý elektron (v naší aproximaci spolu elektrony neinteragují)

$$\longrightarrow E = -108,8 eV$$

Jak spolehlivý je náš výsledek?

Experimentálně změřený první ionizační potenciál atomu He je 24,6 eV.

Energii „zbylého“ elektronu v iontu He⁺ umíme spočítat – jde o atom vodíkového typu:

$$\varepsilon_1 = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e'^2}{2a} \right) = -13,598 \frac{2^2}{1^2} = -54,4[eV]$$

⇒ Energie atomu vodíku je $-79,0$ eV.

⇒ Obrovská chyba našeho výpočtu.

⇒ Z rozdílu přesné a vypočtené energie můžeme určit velikost repulse mezi elektrony.

⇒ Přibližně 30 eV.

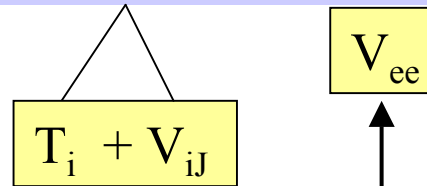
⇒ Interakci mezi elektronama nemůžeme zanedbat.

⇒ Musíme najít způsob, jak vyřešit Schrödingerovu rovnici pro víceelektronové systémy a přitom respektovat interakci mezi elektrony.

Model nezávislých elektronů

Formálně můžeme Hamiltonián psát ve tvaru:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(1) + \sum_i \sum_{j>i} \hat{v}_{ij}(1,2)$$



Závisí na souřadnicích dvou elektronů - obecně nelze řešit analyticky.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \hat{v}_{ij}(1,2) \approx \sum_{i=1}^n \hat{V}_i(1)$$

Efektivní potenciál - elektron se pohybuje ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů

Interakce mezi elektrony není zanedbána

Je však „zprůměrována“

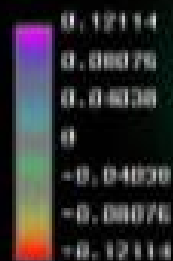
Elektrony se pohybují nezávisle

Jejich pohyb není korelován

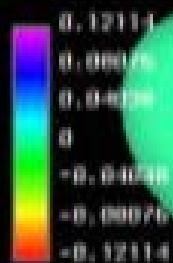
KORELAČNÍ ENERGIE

3p_x

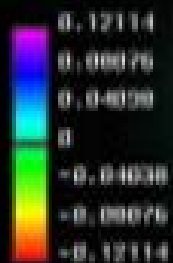
Volume Rendering



Isosurfaces



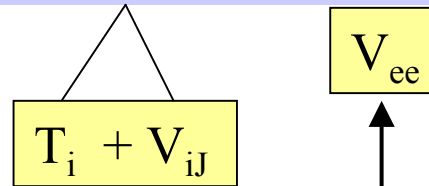
Slicing



Model nezávislých elektronů

Formálně můžeme Hamiltonián psát ve tvaru:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(1) + \sum_i \sum_{j>i} \hat{v}_{ij}(1,2)$$



Závisí na souřadnicích dvou elektronů - obecně nelze řešit analyticky.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \hat{v}_{ij}(1,2) \approx \sum_{i=1}^n \hat{V}_i(1)$$

Efektivní potenciál - elektron se pohybuje ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1}^n [\hat{h}(i) + \hat{V}(i)] = \sum_{i=1}^n \hat{H}'(i)$$

Každý člen Hamiltoniánu působí pouze na jeden z elektronů

Celkovou vlnovou funkci systému můžeme hledat ve tvaru produktu jednoelektronových funkcí

$$\sum_{i=1}^n \hat{H}'(i) \Psi(1,2,\dots,n) = E \Psi(1,2,\dots,n)$$

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(i)$$

Původní stacionární Schrödingerova rovnice se rozpadá na n “jednoelektronových” rovnic.

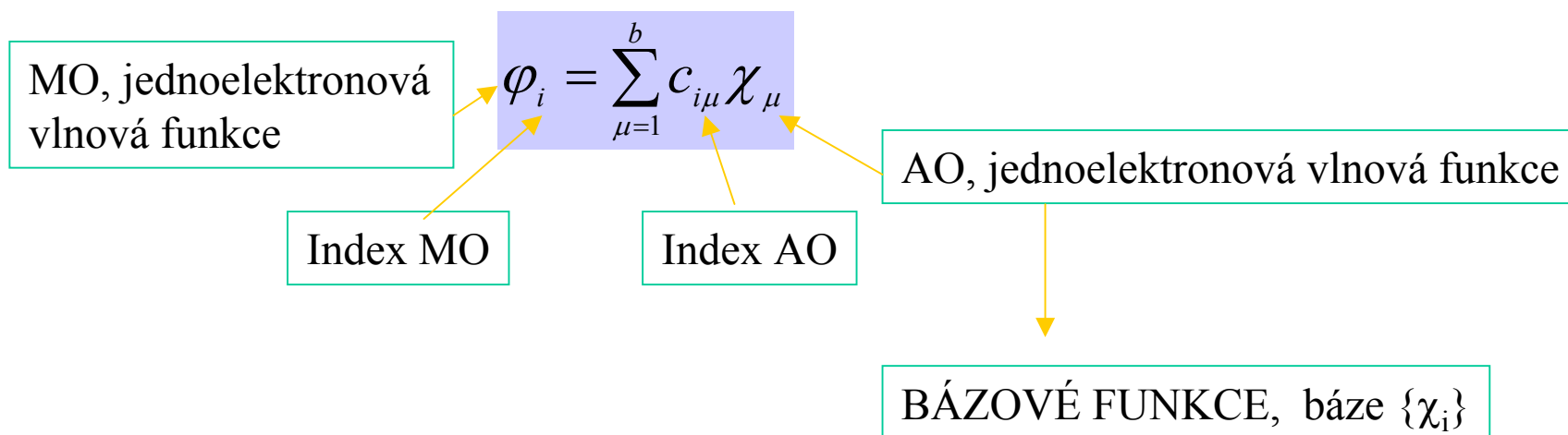
Abychom vyhověli antisymetrizačnímu postulátu musíme celkovou vlnovou funkci hledat ve tvaru **Slaterova determinantu** (při záměně souřadnice dvou elektronů vlnová funkce změní znaménko).

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Celková vlnová funkce - ve tvaru produktové funkce (Slaterova determinantu) sestávající z jednoelektronových vlnových funkcí φ_i

V jakém tvaru jsou jednoelektronové funkce φ_i ?
Jednoelektronové vlnové funkce molekul - MOLEKULOVÉ ORBITALY - hledáme ve tvaru lineární kombinace vlnových funkcí atomů:

MO LCAO metoda



- n MO z n AO
- přesnost aproximace kontrolujeme pomocí změny velikost báze
- minimalizace energie v závislosti na $c_{i\mu}$

Variační teorém

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0$$

← Přesná energie

↑ Zkusmá vlnová funkce

Aproximativní vlnová funkce dává energii, která je vždy větší (nebo rovna) E_0

Příklad 3 - atom He variačně

Lineární variační funkce: $\Phi = \sum_k c_k f_k$

Podmínka pro nalezení nejvhodnější variační funkce (minimální energie): $\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0$

=> vede na systém sekulárních rovnic: $\sum_{k=1}^b [H_{ik} - WS_{ik}]c_k = 0$

$$H_{ik} = \langle f_i | \hat{H} | f_k \rangle \quad S_{ik} = \langle f_i | f_k \rangle$$

Systém N lineárních rovnic o N neznámých - netriviální řešení pouze je-li determinant soustavy roven 0

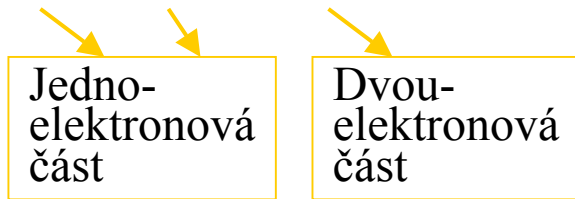
Bornova-Oppenheimerova aproximace

Atomová jádra považujeme za stacionární - $E_{kin}^J = 0$

$$\hat{H} = \cancel{\hat{T}_J} + \hat{T}_e + \cancel{\hat{V}_{JJ}} + \hat{V}_{Je} + \hat{V}_{ee}$$

$=0$ $=\text{konst.}$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Je} + \hat{V}_{ee} + \textit{konst.}$$



Elektrony se pohybují v potenciálu jader o souřadnicích R:

$$\hat{H} \Psi_i(r, R) = E_i(R) \Psi_i(r, R)$$

Hyperplocha potenciální energie

Úplná separace jaderného a elektronového pohybu

Pohyb jader řešíme na získané PES - kvantová nebo klasická dynamika pohybu jader

Hamiltonián pro molekulu vody

Kinetická energie
jader

Kinetická energie
elektronů

Coulombická
atrakce
elektron-jádro

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^3 \frac{\Delta_I}{m_I} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} +$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{J>I}^3 \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

Coulombická repulze
elektron-elektron

Coulombická repulze
jádro-jádro

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|} + konst.$$

Problémový člen !!

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Configuration Interaction (CI)
Coupled Clusters (CC)
Perturbation Theory (PT, MP)

Electron
correlation

Born-Oppenheimer approximation
Model of independent electrons
Product wave function
(Slater determinant)
MO LCAO

Hartre-Fock method (HF)

Additional approximation

Semiempirical methods
(NDO, AM1, PM3)

Non-interacting electrons

Extended Hückel Theory
Hückel MO

Hartree-Fockova metoda

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(1) + \sum_i \sum_{j>i} \hat{v}_{ij}(1,2)$$

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\delta E[\Psi] = 0$$

Genialita metody spočívá v „technickém řešení“ -

- postupně se řeší problém pro jednotlivé elektrony
- jednotlivé elektrony se pohybují v zprůměrovaném potenciálu ostatních elektronů

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$$

Jednoelektronový integrál $h_{ii} = \langle \varphi_i(1) | \hat{h}_1 | \varphi_i(1) \rangle$

Coulombický integrál $J_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}_{ij}(1,2) | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle$

Výměnný integrál $K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{v}_{ij}(1,2) | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle$

$\delta E[\Psi]=0 \Rightarrow$ systém Fockových rovnic

$$\hat{F} \varphi_i' = \varepsilon_i \varphi_i'$$

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^n \langle \varphi_j(2) | \hat{v}'(1,2) | \varphi_j(2) \rangle$$

Řešení Fockových rovnic probíhá iteračně - metoda označována jako “SCF”

Closed-shell system:

$$\{\Phi_B\} \rightarrow \{\varphi_{B/2}^\alpha, \varphi_{B/2}^\beta\}$$

$$\Phi_{2i} \equiv \varphi_i^\beta = \varphi_i \cdot \beta$$

$$\Phi_{2i-1} \equiv \varphi_i^\alpha = \varphi_i \cdot \alpha$$

Spin-orbital $\sim x, y, z, s$

= Orbital $\sim x, y, z$

Spin-function $\sim s$

$$\sigma(s) = \alpha \text{ oder } \beta$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \int \alpha \alpha ds = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \int \alpha \beta ds = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Two-electron system:

$$\begin{aligned} \Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\alpha(1) \cdot \varphi_1(2)\beta(2) - \varphi_1(1)\beta(1) \cdot \varphi_1(2)\alpha(2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi(1,2) | \hat{v}_{12} | \Psi(1,2) \rangle &= \langle [\varphi_1(1)\alpha(1) \cdot \varphi_1(2)\beta(2) - \varphi_1(1)\beta(1) \cdot \varphi_1(2)\alpha(2)] | \frac{1}{r_{12}} | [\varphi_1(1)\alpha(1) \cdot \varphi_1(2)\beta(2) - \varphi_1(1)\beta(1) \cdot \varphi_1(2)\alpha(2)] \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_1(2) \rangle \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle - \langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_1(2) \rangle \langle \alpha(1) | \beta(1) \rangle \langle \alpha(2) | \beta(2) \rangle - \\ &\langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_1(2) \rangle \langle \beta(1) | \alpha(1) \rangle \langle \beta(2) | \alpha(2) \rangle + \langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_1(2) \rangle \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle \} = J_{11} \end{aligned}$$

OPEN SHELL

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$$

CLOSED SHELL

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} h_{ii} + \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$E \neq 2 \sum_i^{n/2} \varepsilon_i$$

Example: atom Li

Hartree-Fock-Roothaan

MO LCAO

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu}$$



FOCK EQUATIONS

$$\hat{\mathbf{F}}(i) \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu}$$



$$\begin{aligned} \sum_{\mu=1}^L \langle \chi_{\nu} | \hat{\mathbf{f}}(i) | \chi_{\mu} \rangle c_{\mu i} &= \\ &= \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L \langle \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \rangle c_{\mu i} \end{aligned}$$

SECULAR EQUATIONS

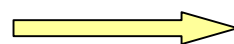
$$\sum_{\mu=1}^L F_{\mu\nu} c_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^L S_{\mu\nu} c_{\mu i} \Rightarrow \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{\mathbf{f}}(i) | \chi_{\nu} \rangle = h_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\kappa=1}^B \sum_{\lambda=1}^B P_{\kappa\lambda} \left[(\mu\nu | \kappa\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \kappa\nu) \right]$$

SCF procedure:

- 1) Starting MO ~ set of $c_{\mu i}$
- 2) Calculate integrals $(\mu\nu | \kappa\lambda)$, $S_{\mu\nu}$, $h_{\mu\nu}$
- 3) Constructing $P_{\kappa\lambda}$
- 4) Constructing $F_{\mu\nu}$
- 5) Solving Fock equations => new set of $c_{\mu i}$
- 6) Check the convergence [back to 3]

$$P_{\kappa\lambda} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{\kappa j}^* c_{\lambda j}$$



Let computer to do it !

BASIS SET

1. Hydrogen atom orbitals:

$$\phi = N r^l e^{-Zr/na_0} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

2. Slater-type orbitals:

$$\phi_{STO} = \frac{[2\zeta/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

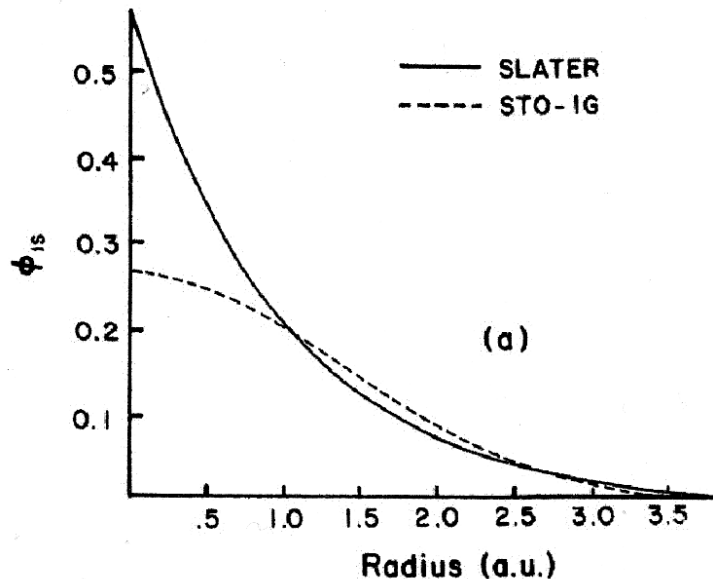
3. Gaussian orbitals:

$$\phi_{GTO} = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad [\text{Boys (Proc. R. Soc. A, 200 (1950) 542)}]$$

$$l_x = l_y = l_z = 0 \quad \dots \quad s$$

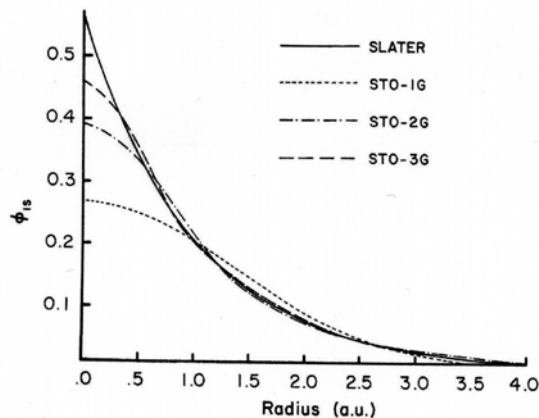
$$l_x + l_y + l_z = 1 \quad \dots \quad p$$

$$l_x + l_y + l_z = 2 \quad \dots \quad d \quad (! \text{ 6 d-components})$$



Significant differences between GTO and STO description of electrons close to the nucleus

Contracted GTO orbitals:



$$\begin{aligned}\phi_{STO}^{1s}(\zeta = 1.24) &\simeq 0.44\phi_{GTO}^{1s}(\alpha = 0.17) \\ &+ 0.54\phi_{GTO}^{1s}(\alpha = 0.62) \\ &+ 0.15\phi_{GTO}^{1s}(\alpha = 3.43)\end{aligned}$$

Example: STO-3G for C atom

```
S 3 1.00
0.7161683735D+02 0.1543289673D+00
0.1304509632D+02 0.5353281423D+00
0.3530512160D+01 0.4446345422D+00
SP 3 1.00
0.2941249355D+01 -0.9996722919D-01 0.1559162750D+00
0.6834830964D+00 0.3995128261D+00 0.6076837186D+00
0.222289159D+00 0.7001154689D+00 0.3919573931D+00
```

α exponent

Contr. coef.
for s

Contr. coef.
for p

Basis set classification:

- minimal basis set
- double-ζ bs
- valence double -ζ bs
- triple-ζ bs
- polarization function
- diffuse function

Gaussian 03 Online Manual "www.gaussian.com"

Tech. Support / Gaussian 03 Online Manual / Basis sets [http://www.gaussian.com/g_ur/m_basis_sets.htm]

		Polarization	Diffuse
Basis Set	Applies to	Functions	Functions
STO-3G	H-Xe	*	
3-21G	H-Xe	* <i>or</i> **	+
6-31G	H-Kr	(3df,3pd)	++
6-311G	H-Kr	(3df,3pd)	++
D95	H-Cl <i>except Na and Mg</i>	(3df,3pd)	++
D95V	H-Ne	(d) <i>or</i> (d,p)	++
LanL2MB	H-Ba, La-Bi		
LanL2DZ	H, Li-Ba, La-Bi		
SDD, SDDAll	<i>all but Fr and Ra</i>		
cc-pV(DTQ5)Z	H-He, B-Ne, Al-Ar, Ga-Kr	<i>included in definition</i>	<i>added via AUG- prefix</i>
cc-pV6Z	H, B-Ne	<i>included in definition</i>	<i>added via AUG- prefix</i>
SV and SVP	H-Kr	<i>included in definition</i>	
TZV and TZVP	H-Kr	<i>included in definition</i>	
EPR-II, EPR-III	H, B, C, N, O, F	<i>included in definition</i>	

Example: 6-31G(d) basis set for carbon atom:

Standard basis: 6-31G(d) (5D, 7F)

Basis set in the form of general basis input:

```
1 0
S   6 1.00
  0.3047524880D+04  0.1834737130D-02
  0.4573695180D+03  0.1403732280D-01
  0.1039486850D+03  0.6884262220D-01
  0.2921015530D+02  0.2321844430D+00
  0.9286662960D+01  0.4679413480D+00
  0.3163926960D+01  0.3623119850D+00
SP  3 1.00
  0.7868272350D+01 -0.1193324200D+00  0.6899906660D-01
  0.1881288540D+01 -0.1608541520D+00  0.3164239610D+00
  0.5442492580D+00  0.1143456440D+01  0.7443082910D+00
SP  1 1.00
  0.1687144782D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
D   1 1.00
```

α exponent

Contr. coef.
for s

Contr. coef.
for p

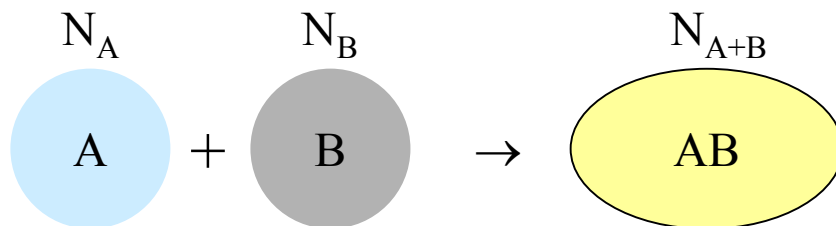
Basis sets

Atom-centered basis sets

Gaussian Type Orbitals (GTO)

Slater Type Orbitals (GTO)

Numerical basis set



Inherent problem: Basis set superposition error (BSSE)

Correction for BSSE - counterpoise correction method

Plane-wave basis set - for periodic systems

- no BSSE

Stacionární Schrödingerova rovnice $\hat{H}\Psi = E\Psi$

Metoda konfigurační interakce
Metoda vázaných klastrů
Poruchová teorie

Bornova-Oppenheimerova aproximace
Model nezávislých elektronů
Vlnová funkce ve tvaru Slaterova determinantu
MO LCAO + variační princip

Zahrnutí el.
korelace

Hartreeho-Fockova metoda (HF)

Separace σ - π

Zanedbání některých
integrálů
Empirické parametry

Neempirické
 π -elektronové
metody

Semiempirické metody
(NDO, AM1, PM3)

Zanedbání některých
integrálů
Empirické parametry

Zanedbání elektronové
repulse

Semiempirické
 π -elektronové
metody

Metoda EHT

Zanedbání elektronové
repulse

Separace σ - π

Hückelova metoda MO

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Configuration Interaction (CI)
Coupled Clusters (CC)
Perturbation Theory (PT, MP)

Electron
correlation

Born-Oppenheimer approximation
Model of independent electrons
Product wave function
(Slater determinant)
MO LCAO

Hartre-Fock method (HF)

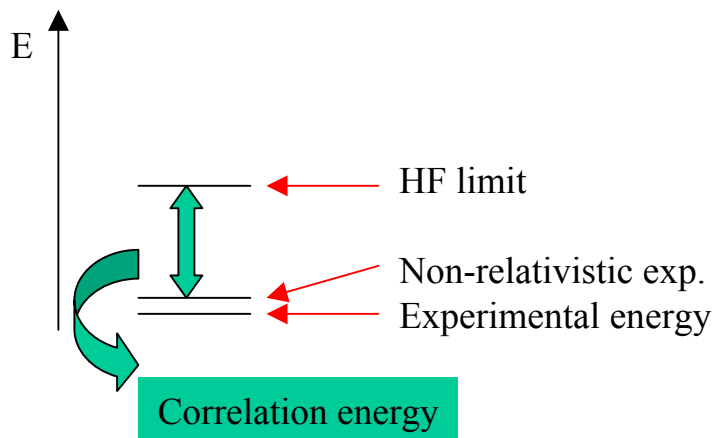
Additional approximation

Semiempirical methods
(NDO, AM1, PM3)

Non-interacting electrons

Extended Hückel Theory
Hückel MO

Correlation energy

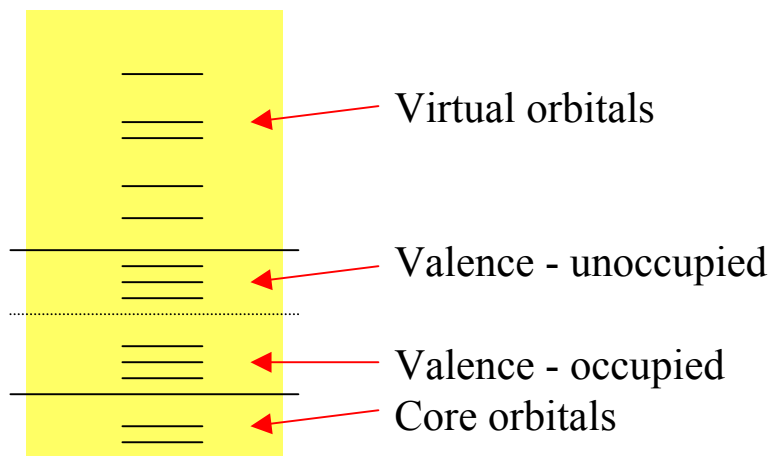


Importance of electron correlation strongly depend on the nature of studied system/process. It may partially cancel out.

Electron correlation arises from the close proximity of electrons.

To include electron correlation electrons must have a chance to escape away from other electrons.

Instead of using single Slater determinant we use combination of more Slater determinants in the wavefunction of the system.



Mono-, di-, tri-, ... excited determinant from "reference" Slater determinant

Example: CH_2 , linear CH_2

Dynamic vs. static correlation energy

=> single Slater determinant is replaced by linear combination of many determinants

$$\Phi = \sum_I C_I \Psi_I$$

Various methods differ in the specification of Slater determinants in linear expansion and in the criteria used in search for optimal coefficients C_I

If all Slater determinant that can be created with the given basis set are considered **full CI** (configuration interaction)

Number of SD in given basis set:

$$N_{full}^{SD} \sim \frac{B!(B+1)!}{(n/2)!(n/2+1)!(b-n/2)!(b-n/1+1)!}$$

$$B=100, n=50 \quad N_{full}^{SD} \sim 10^{45}$$

Brillouin's theorem: $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i^a \rangle = 0$

Slater-Condon's rules: *majority of integrals formed by different Slater determinant vanishes*

Monoexcited determinants:

$$\Psi^S = \sum_i^{occ} \sum_a^{unocc} c_i^a \Psi_i^a$$

Biexcited determinants:

$$\Psi^D = \sum_i^{occ} \sum_{\substack{a \\ j \neq i}}^{unocc} \sum_{\substack{b \\ b \neq a}} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}$$

Tri- and tetra-excitation

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_i(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_i(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_i(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \longrightarrow \Psi_i^a = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_a(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_a(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n) & \varphi_a(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

Configuration interaction (CI)

Wavefunction in the form:

$$\Phi^{CI} = c_0 \Psi_0 + \Psi^S + \Psi^D + \Psi^T + \Psi^Q + \dots$$

Variation theorem applied

Search only for C coefficients of CI expansion

MO are kept fixed (coefficients c does not change)

Various implementations (CID, CISD, CISDTQ,..)

Not size consistent !

Davidson correction for size consistency: $(1-c_0)^2 \cdot E_{\text{correl}}$

Applications

Modern variant of CI method: AQCC, ACPF

CISD - 2el ~ 100% E(corr)

- 100el ~ 60% E(corr)

Example: He...He

Coupled Clusters (CC)

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_{HF}\rangle \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \dots \hat{T}_N \quad e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + (2!)^{-1}\hat{T}^2 + (3!)^{-1}\hat{T}^3 + \dots = \sum_k \frac{\hat{T}^k}{k!}$$

Wave function

Taylor expansion

$$|\Psi\rangle = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots\right) |\Psi_{HF}\rangle$$

Eg., double excitation

$$\hat{T}_2 \Psi = \sum_i \sum_{j<i} \sum_a \sum_{b<a} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}$$

$$\hat{T}_2^2 \Psi = \hat{T}_2 \left(\sum_i \sum_{j<i} \sum_a \sum_{b<a} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \right)$$

$$= \sum_i \sum_{j<i} \sum_k \sum_{l<k} \sum_a \sum_{b<a} \sum_c \sum_{d<c} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Psi_{ijkl}^{abcd}$$

CID $\Phi^{CID} = (1 + \hat{T}_2) \Psi_{HF}$

CCD $\Phi^{CCD} = \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2\right) \Psi_{HF}$

Makes it size-consistent !

CCSD
CCSD(T), CCSDT

- quite precise
- size consistent
- best routine method for description of dynamic el. correlation

QCISD(T) - neglects some of T_1T_2 cross-terms - only small computer saving,
lost of accuracy

PERTURBATION THEORY

Rayleigh-Schrödinger formulation (non-degenerate systems)

System of interest:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n$$

“Reference” (known) system:

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$$

Perturbation (small !):

$$\hat{V} \equiv \hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0$$

Introducing an ordering parameter λ and expand eigenfunctions and eigenvalues in Taylor series:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots$$

$$\Psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0}$$

$$E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0}$$

$$\begin{aligned} & \hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} + \lambda (\hat{H}' \Psi_n^{(0)} + \hat{H}_0 \Psi_n^{(1)}) + \lambda^2 (\hat{H}' \Psi_n^{(1)} + \hat{H}_0 \Psi_n^{(2)}) + \dots = \\ & = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} + \lambda (E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)}) + \lambda^2 (E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)}) + \dots \end{aligned}$$

Results cannot depend on λ \longrightarrow independent equations for each λ^k

Using “intermediate normalization” + additional manipulation:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

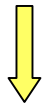
$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + \Psi_n^{(2)} + \dots$$

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}$$

PT for electron correlation - Moller-Plesset formulation

Perturbation $\hat{H}' = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i)$



$$E^{MP2} = \underbrace{E^{(0)} + E^{(1)}}_{=E^{HF}} + E^{(2)} = E^{HF} + \sum_a^{occ} \sum_b^{occ} \sum_r^{virt} \sum_s^{virt} \frac{|\langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

Size-consistent, nonvariational
 MP2, MP3, MP4
 MP2 - cheapest post-HF method for electron correlation
 Most popular method

Can be close to 0!

He atom - various approaches

$$\hat{H}^{He} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}$$

$$e' = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$$

$$\hat{H}^{He} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{Ze'^2}{r_1}}_{\hat{h}_1} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Ze'^2}{r_2}}_{\hat{h}_2} + \underbrace{\frac{e'^2}{r_{12}}}_{\hat{v}_{12}}$$

Exact value: $E^{He^+} + IP(He) = 2.000 + 0,90357 = 2.90357$ a. u.

Exact energy of He^+ :

$$E_{He^+} = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 0.5 a.u.$$

Experiment

1 a.u. = 27.2114 eV = 627.51 kcal/mol

1. Electron repulsion completely neglected

$$\begin{aligned} \Rightarrow \hat{H} &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \\ \Rightarrow \Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_1(1)\psi_2(2)| \\ \Rightarrow E &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \psi_1(1) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr_1/a_0) = \\ &= -\frac{1}{2} Z^2 = -2(a.u.) \end{aligned}$$

$$E^{\text{He}} = -4.000 \text{ a.u.}$$

Error: +1,09643 a. u.

2. Electron repulsion treated as perturbation

$$\hat{H}^{\text{He}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_2}}_{\hat{H}^0} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\hat{H}'}$$

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle = \frac{Z^6 e^2}{a_0^6 \pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} r_1^2 r_2^2 \frac{1}{r_{12}} \sin \theta_1 \sin \theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 = \\ &= \frac{5Ze^2}{8a_0} = \frac{5}{4} a.u. = 1.250 a.u. \end{aligned}$$

$$E^{\text{He}} \sim E^{(0)} + E^{(1)} = -2.750 \text{ a.u.}$$

Error: -0.15357 a. u.

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = 0.15802 a.u.$$

$$E^{\text{He}} \sim E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = -2.908 \text{ a.u.}$$

$$\text{Error: } +0.00445 \text{ a. u.}$$

Note: convergence of PT with H' ~ electron repulsion is not nearly as good in general.

3. Variation improvement of the wave function

$$\psi_1(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-\xi r_1 / a_0) \quad \Rightarrow \quad E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \frac{e^2}{a_0}$$

$$E^{\text{He}} \sim -2.848 \text{ a.u.}$$

$$\text{Error: } -0.05591 \text{ a. u.}$$

4. Hartree-Fock description

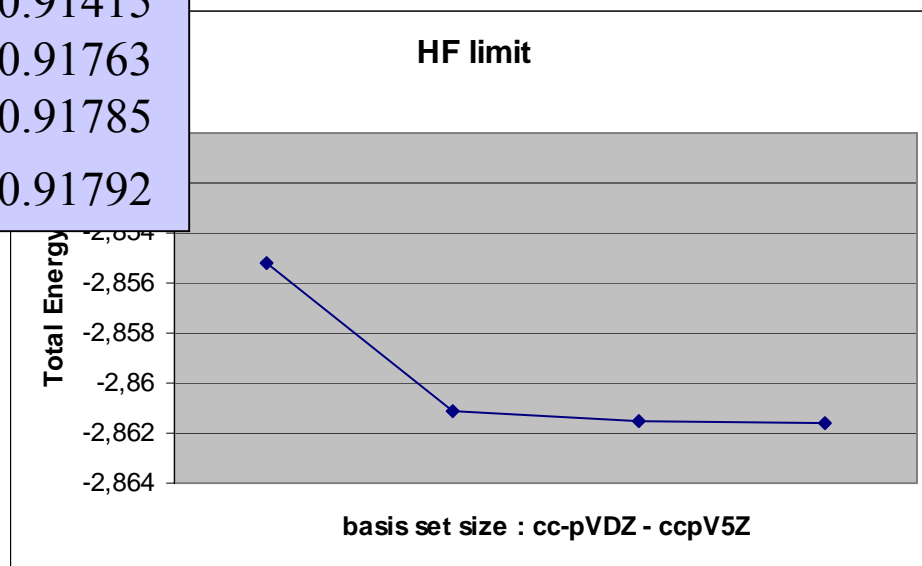
He atom

Hartree-Fock description

BASIS SET	No. of bf	No. of prim. G	HF Energy	Orbital En.
sto-3g	1	3	-2.807783	-0.87604
3-21G	2	3	-2.835679	-0.90357
6-31G	2	4	-2.855160	-0.91413
6-311G	3	5	-2.859895	-0.91687
6-31G(d,p)	5	7	-2.855160	-0.91413
tzvp	6	8	-2.859895	-0.91687
cc-pvdz	5	7	-2.855160	-0.91415
cc-pvtz	14	18	-2.861153	-0.91763
cc-pvqz	30	38	-2.861514	-0.91785
cc-pv5z	55	73	-2.861624	-0.91792

NOTE:

- only s-functions play a role



5. Post-HF description

Method	6-311G	6-311G(d,p)
hf	-2.859895	-2.859895
mp2	-2.872802	-2.884577
mp3	-2.875503	-2.889403
mp4	-2.876169	-2.890341
CID	-2.876289	-2.890484
CISD	-2.876418	-2.890571
CCD	-2.876289	-2.890484
CCSD	-2.876418	-2.890571

Notes:

- CID/CCD and CISD/CCSD gives the same energies
- CID and CISD does not give the same energies

Basis set	# BF	E(HF)	full CI
cc-pvdz	5	-2.855160	-2.88759
cc-pvtz	14	-2.861153	-2.90023
cc-pvqz	30	-2.861514	-2.90241
cc-pv5z	55	-2.861624	-2.90315

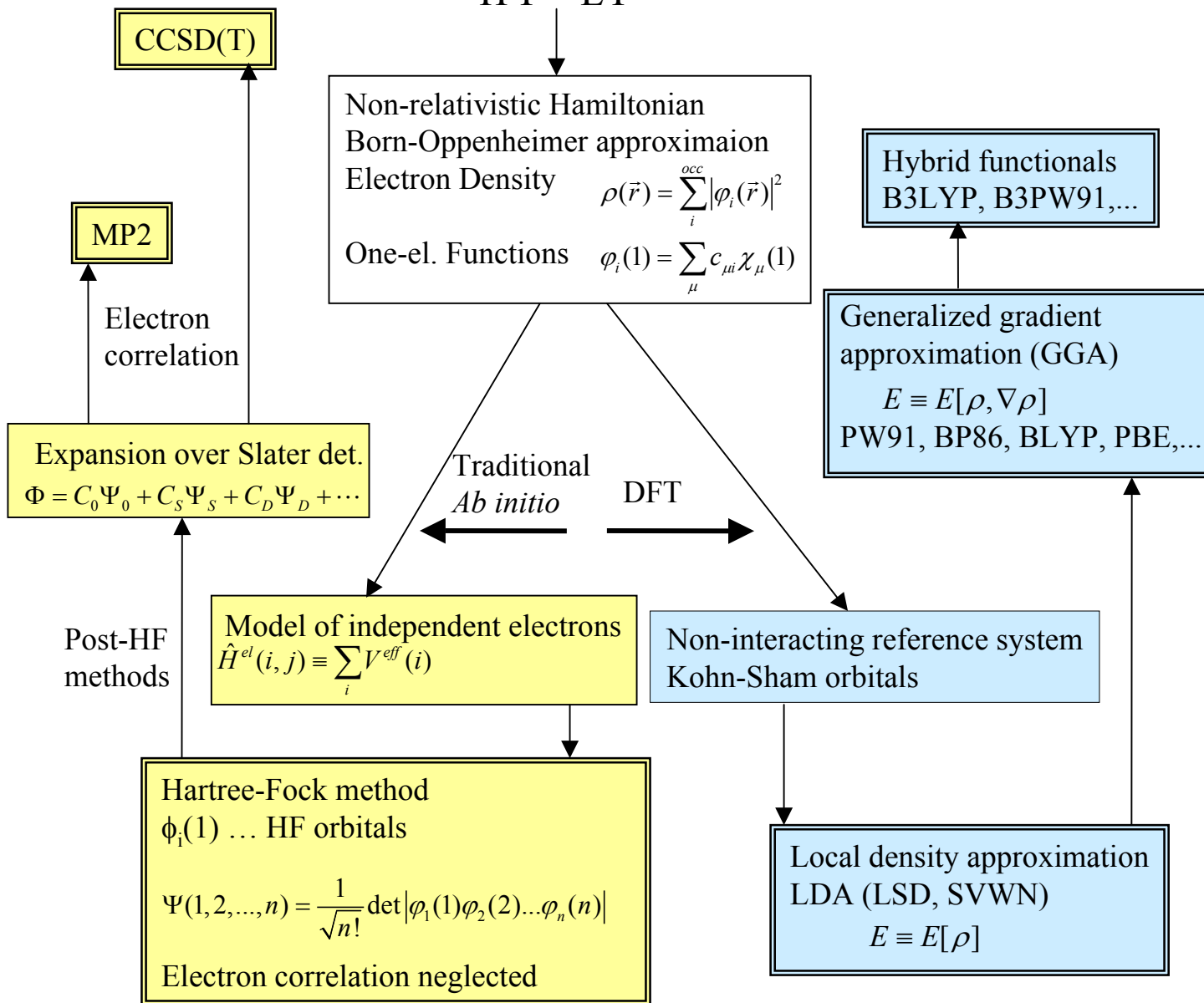
CPU dependence on the size of the system:

Method	Formal	Actual
SCF	B^4	$B^{2.7}$
MP2	OB^4	O^2B^3
MP4, QCISD(T)	O^3V^4	O^3V^4
Full CI	$((O+V)!/O!V!)^2$	

B... total number of basis functions
O... number of occupied orbitals
V... number of unoccupied orbitals

Stationary Schrödinger equation

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$



Kvantová chemie

Stacionární Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Řešení

Řada aproximací
(určují spolehlivost)

$E_0(\mathbf{R})$... Energie systému
 $\Psi_0(\mathbf{R}, 1, 2, n)$... Vlnová funkce

$$\Psi_0(\mathbf{R}, 1, 2, n)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle$$

... hustota pravděpodobnosti

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$$

... hodnoty pozorovatelných fyzikálních veličin pro dané \mathbf{R}

$$E_0(\mathbf{R})$$

Konstrukce PES

- Geometrie molekul
- Vlastnosti závisující na pohybu jader

Příklady použití kvantově mechanického jsou předmětem následujících přednášek

Geometrie molekul, akivační bariery chemických reakcí

Elektrické a magnetické vlastnosti

Rotačně vibrační spektroskopie

NMR, EPR

Spolehlivost výpočetní chemie

Malé molekuly (ionty) v plynné fázi:

-malý počet elektronů dovoluje použití „drahých“ metod – vysoká spolehlivost, hovoříme o spektroskopické přesnosti

Velké molekuly a molekuly v kondenzované fázi:

- musíme se spokojit s méně přesnými metodami – nižší spolehlivost

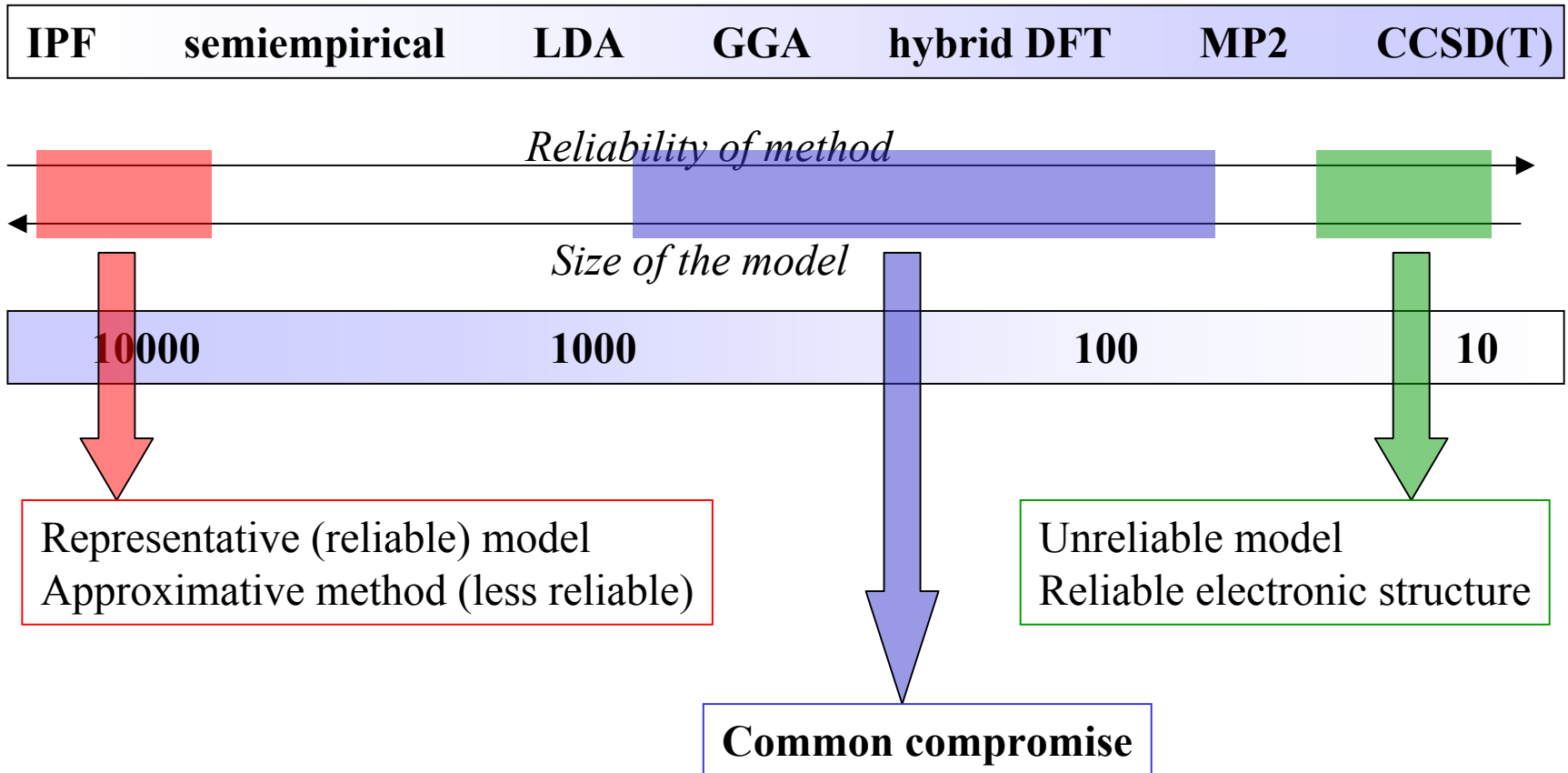
- Prakticky jakákoliv vlastnosti systému může být modelována
- Kvalitativně korektní popis (za předpokladu vhodné volby modelu a metody)
- Kvantitativní shoda s experimentem – mnohem náročnější úloha, ne vždy řešitelná

Velké nároky na použitou metodu

Velké nároky na použitý model

Selecting a proper model/method:

Compromise between model size and method reliability



Literature:

R. Polák a R. Zahradník: *Kvantová chemie*, SNTL, Praha 1985.

P. Čárský a M. Urban: *Ab initio výpočty v chemii*, SNTL, Praha 1985.

J. Fišer: *Úvod do kvantové chemie*, Academia, Praha 1983.

I. Levin: *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey 1991.

A. Szabo a N. S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1982.

W. Koch and M. Holthausen: *A Chemist's Guide to DFT*, Wiley-VCH, 2000.