

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

Neempirické
 π -elektronové
metody

Zanedbání některých
integrálů
Empirické parametry

Semiempirické metody
(NDO, AM1, PM3)

Zanedbání elektronové
repulse

Metoda EHT

Separace σ - π

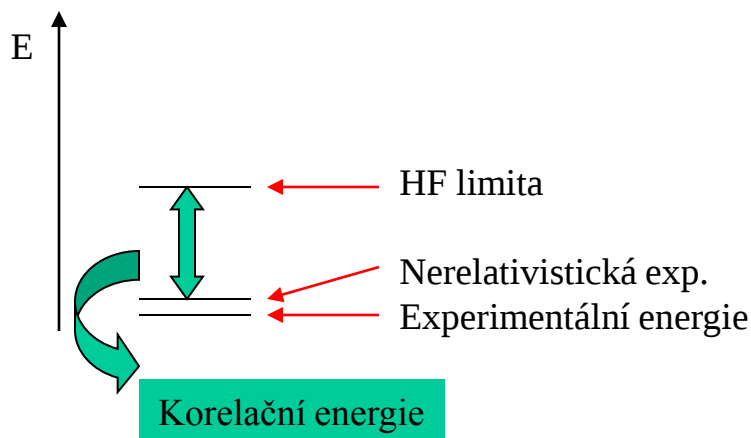
Zanedbání elektronové
repulse

Hückelova metoda MO

Zanedbání některých
integrálů
Empirické parametry

Semiempirické
 π -elektronové
metody

Korelační energie



Korelační energii má smysl počítat pouze s dostatečně velkouází

- je potřeba mít řadu neobsazených MO
- MO z AO s vyšším vedlejším kvantovým číslem (polarizační funkce)
- pro zahrnutí korelační energie musí elektrony mít kam „uniknout“

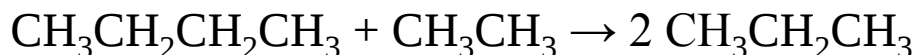
Relativistický příspěvek

Pro většinu procesů je malý a je identický na obou stranách rovnice (kompenzace).

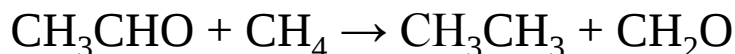
Důležitost korelační energie závisí na povaze studovaného procesu (reakce).

V některých případech je korelační energie na obou stranách rovnice stejná – v případě, že počet i prostorové uspořádání elektronových párů je na obou stranách rovnice stejné.

HOMODESMICKÉ REAKCE – zachovává se počet vazeb daného typu i jejich uspořádání:



IZODESMICKÉ REAKCE – zachovává se pouze počet vazeb



ANIZODESMICKÉ REAKCE – nezachovává se ani počet vazeb

Zánik elektronového páru – bez korelační energie nemá smysl popisovat.

$$\begin{aligned}
E_{n-1}^{HF} &= \sum_{i \neq k}^n \langle \varphi_i(1) | \hat{h}(1) | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq k}}^n \sum_{i, j \neq k}^n \left[\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{v}(1, 2) | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle \right] = \\
&= \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(1) | \hat{h}(1) | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{i < j}^n \sum_{i, j}^n \left[\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{v}(1, 2) | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle \right] - \\
&- \langle \varphi_k(1) | \hat{h}(1) | \varphi_k(1) \rangle - \sum_j^n \left[\langle \varphi_k(1) \varphi_j(2) | \hat{v}(1, 2) | \varphi_k(1) \varphi_j(2) \rangle \right]
\end{aligned}$$

$$E_{n-1}^{HF} - E_n^{HF} = -\varepsilon_k$$

Koopmansův teorém –

Ionizační potenciál pro elektron v orbitalu i je dán zápornou hodnotou energie tohoto orbitalu: $IP_i(\text{Koopmans}) = -\varepsilon_i$

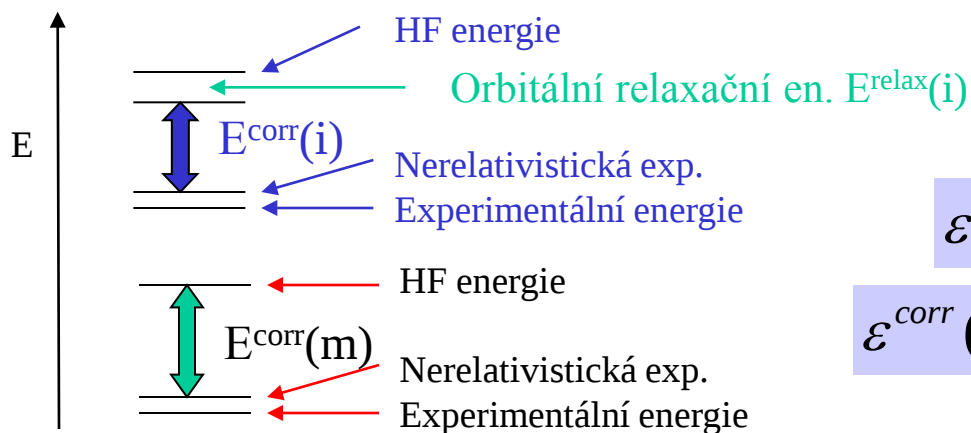
Podobně pro elektronovou afinitu (EA).

Koopmansův teorém –

Ionizační potenciál pro elektron v orbitalu i je dán zápornou hodnotou energie tohoto orbitalu: $IP_i(\text{Koopmans}) = -\varepsilon_i$

Podobně pro elektronovou afinitu (EA).

KT je založen na kompenzaci chyb: rozdíl v zanedbané korelační energii vs. zanedbaná relaxační energie.



$$\varepsilon^{\text{corr}}(m) > \varepsilon^{\text{corr}}(i)$$

$$\varepsilon^{\text{corr}}(m) \approx \varepsilon^{\text{corr}}(i) + \varepsilon^{\text{relax}}(i)$$

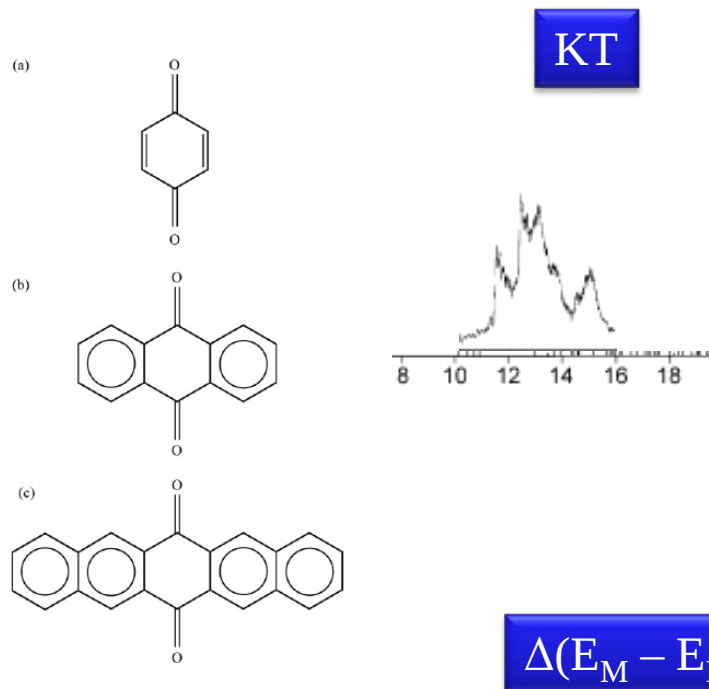
Princip KT:

Zadenbání korelační energie
Zanedbání orbitalové relaxace } Částečně se kompenzuje

Zanedbání relativistických efektů

- zanedbatelné pro valenční elektrony
- nelze zanedbat pro „core“ elektrony těžších atomů

KT for *p*-Benzoquinone, anthracenequinone and pentacenequinone
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 178–179 (2010) 61–79



	HF/cc-pvdz	Exp.
$4b_{3g} (n)$	11.92	10.11
$5b_{2u} (n)$	12.52	10.41
$2b_{3u} (\pi)$	11.19	11.06
$1b_{1g} (\pi)$	11.17	11.23
$3b_{3g} (\pi)$	15.84	13.43
$1b_{2g} (\pi)$	15.00	14.18

	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV ∞ Z
HF	10.843	10.873	10.892	10.923
MP2	9.334	9.680	9.823	9.859
MP3	10.180	10.514	10.646	10.680
MP4SDQ	10.234	10.615	10.765	10.802
CCSD	10.157	10.498	10.627	10.659
CCSD(T)	9.719	10.051	10.185	10.219

Spolehlivost Koopmansova teorému

[eV]	KT	Δ SCF	CI	Experiment
H₂O				
1b ₁	13.86	11.10	12.34	12.61
3a ₁	15.87	13.32	14.54	14.73
...				
1a ₁	559.48	539.11	539.53	539.7
CH₄				
1t ₂	14.85	13.67	14.23	14.40
...				
1a ₁	304.86	290.76	290.70	290.7

Relativistický příspěvek k energiím elektronů vnitřních slupek (v eV):

CH ₄ (1s)	0.1
Ne(1s)	0.8
Ar(1s)	14
U(7s)	1.0
U(6d)	2.1
U(5f)	8.3

4. Hartree-Fock description

He atom

Hartree-Fock description

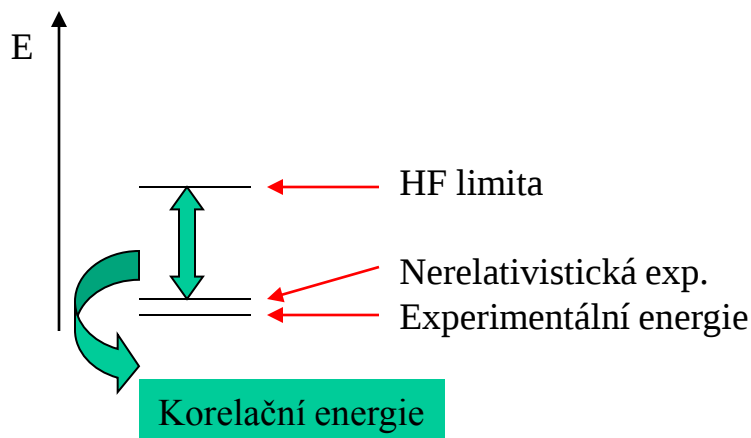
BASIS SET	No. of bf	No. of prim. G	HF Energy	Orbital En.
sto-3g	1	3	-2.807783	-0.87604
3-21G	2	3	-2.835679	-0.90357
6-31G	2	4	-2.855160	-0.91413
6-311G	3	5	-2.859895	-0.91687
6-31G(d,p)	5	7	-2.855160	-0.91413
tzvp	6	8	-2.859895	-0.91687
cc-pvdz	5	7	-2.855160	-0.91415
cc-pvtz	14	18	-2.861153	-0.91763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

Koopmansův teorém –
Přesná hodnota ionizačního
potenciálu je 0.90357

Přesná hodnota:

$$E^{\text{He}^+} + \text{IP}(\text{He}) = 2.90357 \text{ a. u.}$$

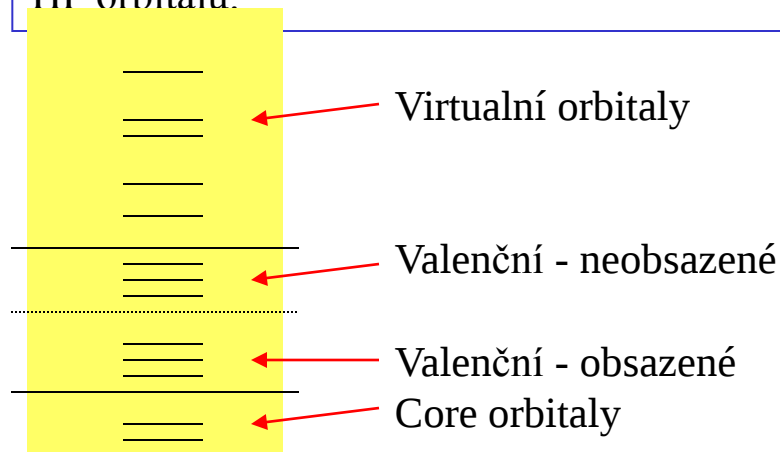
Korelační energie



Korelační energii má smysl počítat pouze s dostatečně velkouází

- je potřeba mít řadu neobsazených MO
- MO z AO s vyšším vedlejším kvantovým číslem (polarizační funkce)
- pro zahrnutí korelační energie musí elektrony mít kam „uniknout“

Elektronová korelace je důsledkem toho, že elektrony se vyskytují příliš blízko sebe. Pro zahrnutí korelační energie musí elektrony mít možnost se vyhnout jeden druhému – uniknout do jiného (neobsazeného) molekulového orbitalu. Zahrnutí dalších molekulových orbitalů nám umožní větší počet Slaterových orbitalů vzniklých z HF orbitalů.



Mono-, di-, tri-, ... excitované determinanty z “referenčního” Slaterova determinantu

Example: molekula vody

Řešením HF rovnic získáme molekulové orbitály.

MO získáme jako lineární kombinaci atomových orbitalů – získáme rozvojové $c_{\mu i}$

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

Příklad: molekula H_2O – v minimální bázi (každý vnitřní a valenční orbital atomů H a O je reprezentován právě jednou funkcí – gaussiánem).

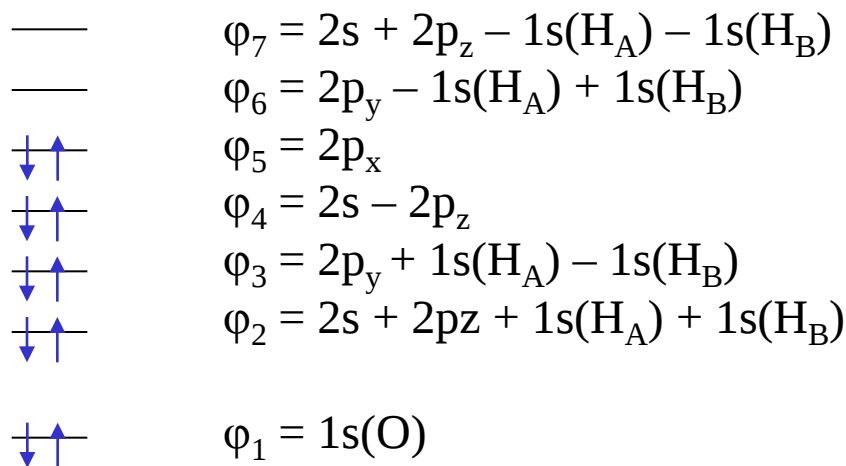
H ... 1 x (1s) – jednda funkce typu s na každém z vodíků

O ... 1 x (1s) – reprezentuje vnitřní orbital

1 x (2s)

3 x (2p) – $2p_x, 2p_y, 2p_z$

Celkem 7 AO $\rightarrow$ získáme 7 MO



Celkem máme 10 elektronů

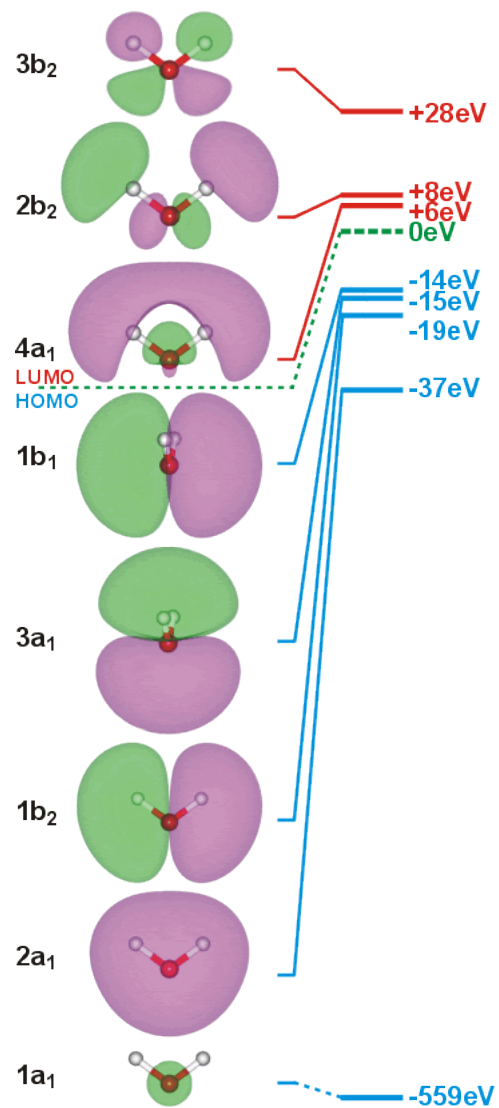
-Umístíme je do pěti energeticky nejnižších orbitalů.

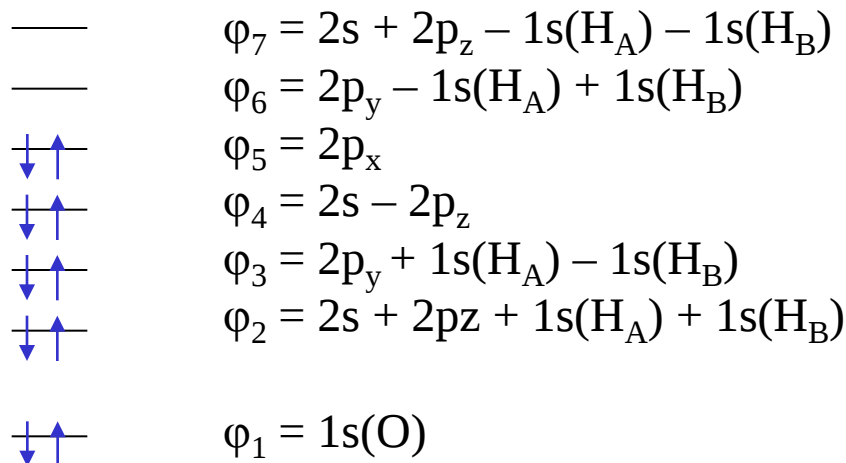
Získáme referenční, HF,

Slaterův determinant:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{10!}} \left| \varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^2 \varphi_4^2 \varphi_5^2 \right| \equiv \left| 1^2 2^2 3^2 4^2 5^2 \right|$$

Molekulové orbitály H_2O



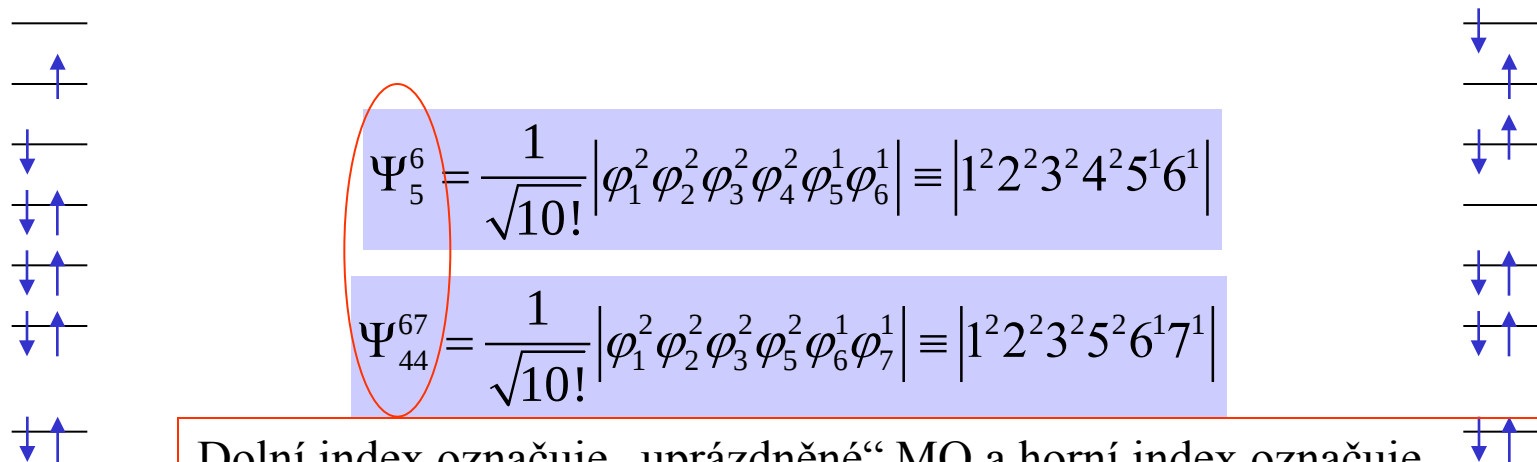


Celkem máme 10 elektronů
-Umístíme je do pěti
energeticky nejnižších orbitalů.

Získáme referenční, HF,
Slaterův determinant:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{10!}} |\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 \phi_4^2 \phi_5^2| \equiv |1^2 2^2 3^2 4^2 5^2|$$

Ze sady MO plynoucích z řešení Fockových rovnic a daného počtu elektronů v molekule můžeme sestavit řadu Slaterových determinantů. Například:



Dolní index označuje „uprázdněné“ MO a horní index označuje „zaplněné MO vzhledem k referenčnímu HF Slaterovu determinantu“

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

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

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

Analogicky – tri-, tetra-, ... excitované determinanty

=> *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)

Full CI provides an exact solution of the many-electron problem for a given basis set.

N ... number of electrons
B ... number of basis functions



N electrons
in 2B spin-orbitals



$\binom{2B}{N}$ N-electron
Slater determinants

Water in minimum basis set:

$$\binom{14}{10} = \frac{14!}{10!4!} = 1001$$

Water in VDZ basis set:

$$\binom{26}{10} = \frac{26!}{10!16!} = 5311735$$

Water in VTZP basis set:

$$\binom{60}{10} = 7.54 \cdot 10^{10}$$

Freezing O(1s): 495

7.35×10^5

1.92×10^9



QCH description:

Cannot be described exactly (full CI) in general.

Approximate methods

REQUIREMENTS

- “consistent”, “balanced” description for L and R side of chemical eq.
- Quality/accuracy should not depend on the size of the system

$$E(A) + E(B) = E(A...B)_{\text{inf}} \quad \text{size consistent description}$$

HF	... size consistent for closed-shell monomers
Full CI	... always size consistent
CI-SD	... not !

=> *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

Not exact solution.

Variational principle – upper limit

Many of integrals are zero !

Slater determinants must have the same spin

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*

Example:

H_2 in a minimum basis set

- Show all possible Slater determinants – how many are there
- How many of them can really contribute to the wavefunction ?

Slaterova-Condonova pravidla

$$|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$$

$$|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$$

$$|M\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle$$

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$$

$$\langle K | \hat{O}_1 | K \rangle = \sum_m^N \langle m | \hat{h}(i) | m \rangle = \sum_m^N [m | \hat{h}(i) | m]$$

$$\langle K | \hat{O}_1 | L \rangle = \langle m | \hat{h}(i) | p \rangle = [m | \hat{h}(i) | p]$$

$$\langle K | \hat{O}_1 | M \rangle = 0$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1}$$

$$\langle K | \hat{O}_1 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn || mn \rangle$$

$$\langle K | \hat{O}_1 | L \rangle = \frac{1}{2} \sum_n^N \langle mn || pn \rangle$$

$$\langle K | \hat{O}_1 | M \rangle = \langle mn || pq \rangle = \langle mn | pq \rangle - \langle mn | qp \rangle = [mp | nq] - [mq | np]$$

Mono-, di-, tri-, tetra-, ... etc. determinants:

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

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

CI wavefunction

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots$$

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_S |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + \dots$$

CI matrix

$$\begin{bmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | \hat{H} | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ & \langle S | \hat{H} | S \rangle & \langle S | \hat{H} | D \rangle & \langle S | \hat{H} | T \rangle & 0 & \dots \\ & & \langle D | \hat{H} | D \rangle & \langle D | \hat{H} | T \rangle & \langle D | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ & & & \langle T | \hat{H} | T \rangle & \langle T | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ & & & & \langle Q | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ & & & & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Brillouin's theorem
Slater-Condon rules
Effect of singles
Effect of doubles

$$\langle D | \hat{H} | Q \rangle \leftrightarrow \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_{cdef}^{tuvw} \rangle$$

a,b must be in c,d,e,f
r,s must be in t,u,v,w

CI expression for correlation energy

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots$$

Intermediate normalization: $\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$

Linear variational method: $\hat{H} |\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_0 |\Phi_0\rangle$

$$(\hat{H} - E_0) |\Phi_0\rangle = (\mathcal{E}_0 - E_0) |\Phi_0\rangle = E_{corr} |\Phi_0\rangle$$

$$\langle \Psi_0 | (\hat{H} - E_0) |\Phi_0\rangle = E_{corr} \langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = E_{corr} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle$$

Expression for correlation energy is simple !

We have to know expansion coefficients

Expansion coefficients for S, D, etc. are coupled !

Coupling equations from Eq. (1) multiplied by S, D, etc.

Cannot be managed except for small systems

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

Wavefunction expansion must be truncated:

$$N^{SD} = \binom{N}{n} \binom{2B-N}{n}$$

For n-tuple excitations considered in a system of N electrons in 2B spinorbitals

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