

Zdroje

- ◆ Zdroje nejsou důsledně citovány, za což se hluboce omlouvám
- ◆ Některé zdroje
- ◆ L. Piel: Ideas of Quantum Chemistry
- ◆ Gaussian: WhitePages ...
- ◆ doc. P. Nachtigall – přednášky z podzimní školy
- ◆ doc. P. Jurečka – přednášky z podzimní školy a UP
- ◆ Dr. D. Nachtigallová – přednášky z podzimní školy
- ◆ Wikipedia
- ◆ ...

Molekuly

- ◆ konstrukce zkusné funkce ve tvaru LCAO

$$\Phi = \sum_i c_i \varphi_i$$

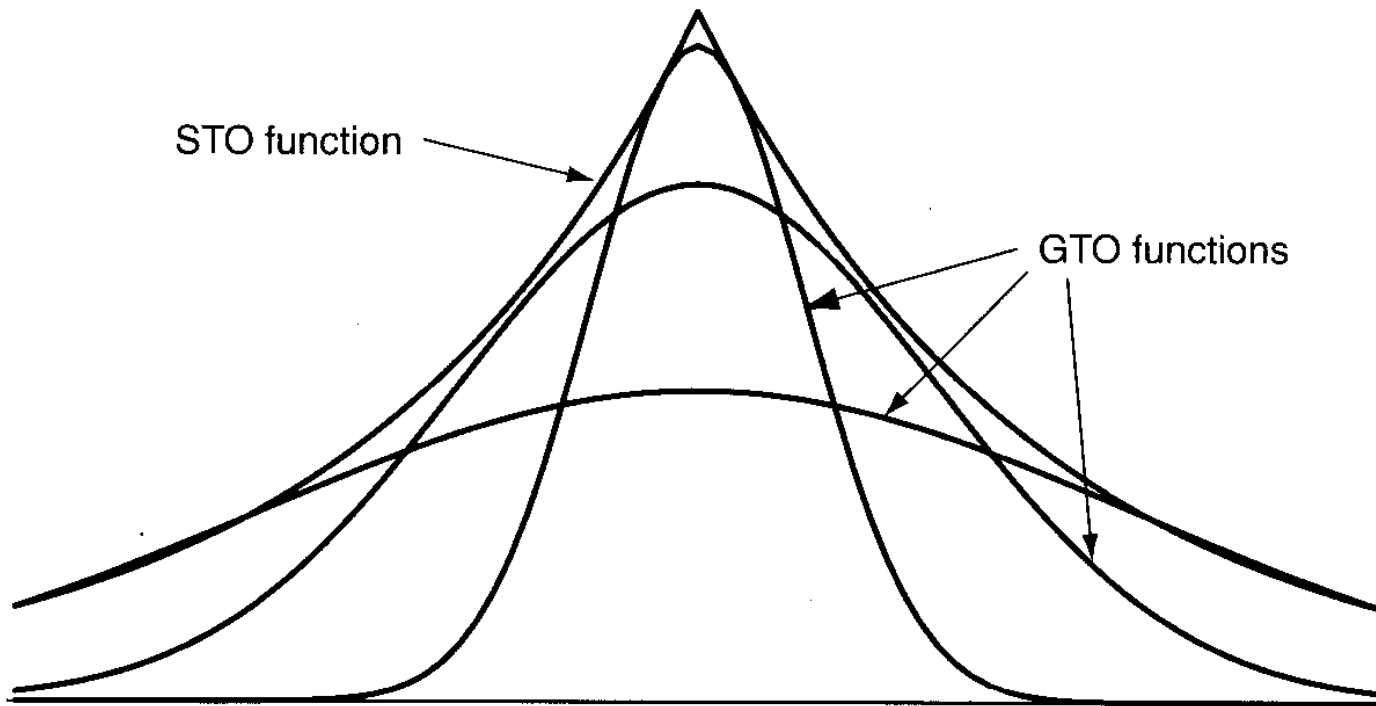
atomový orbital - *známe*

rozvojový koeficient – *neznáme* - počítáme

Atomové orbitaly - báze

- ◆ HTO – vodíkové e^{-r}
- ◆ STO – podobné vodíkovým (stejně jádro) e^{-r}
- ◆ GTO – gaussovy funkce (jiné jádro) e^{-r^2}
 - nerespektují chování elektronu v pot. poli
 - STO (HTO) aproximují rozvojem GTO
 - práce s GTO (integrace) je snazší

STO vs. GTO



$$1\text{STO} = \sum_i \text{GTO}_i$$

závisí E na bázi?

$$\Phi = \sum_i c_i \varphi_i$$

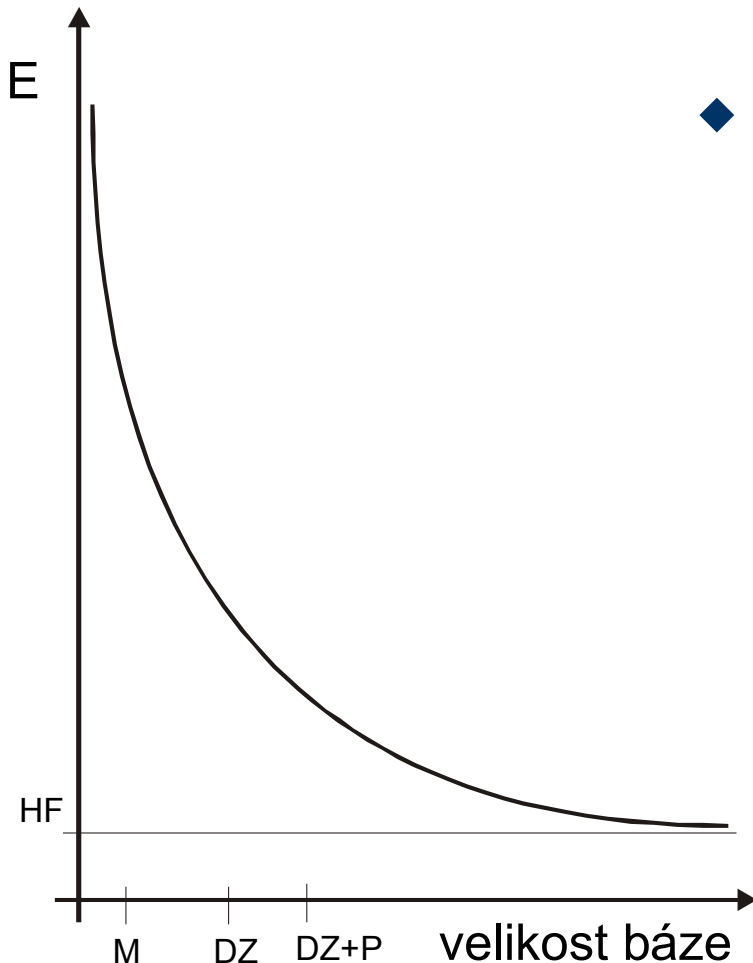
jen obsazené AO – minimální
např. pro H_2 ($1 \times s$)

obsazené + n-násobek neobs. AO – n- ξ
např. pro H_2 ($2 \times s$) – „double-zeta“

obsazené + n-násobek neobs. AO + neob. orbitaly
s vyšším ang. kv. číslem n-zeta + pol.

např. pro H_2 ($2 \times s + 1 \times p$) – „double-zeta + pol.“

závisí E na bázi?



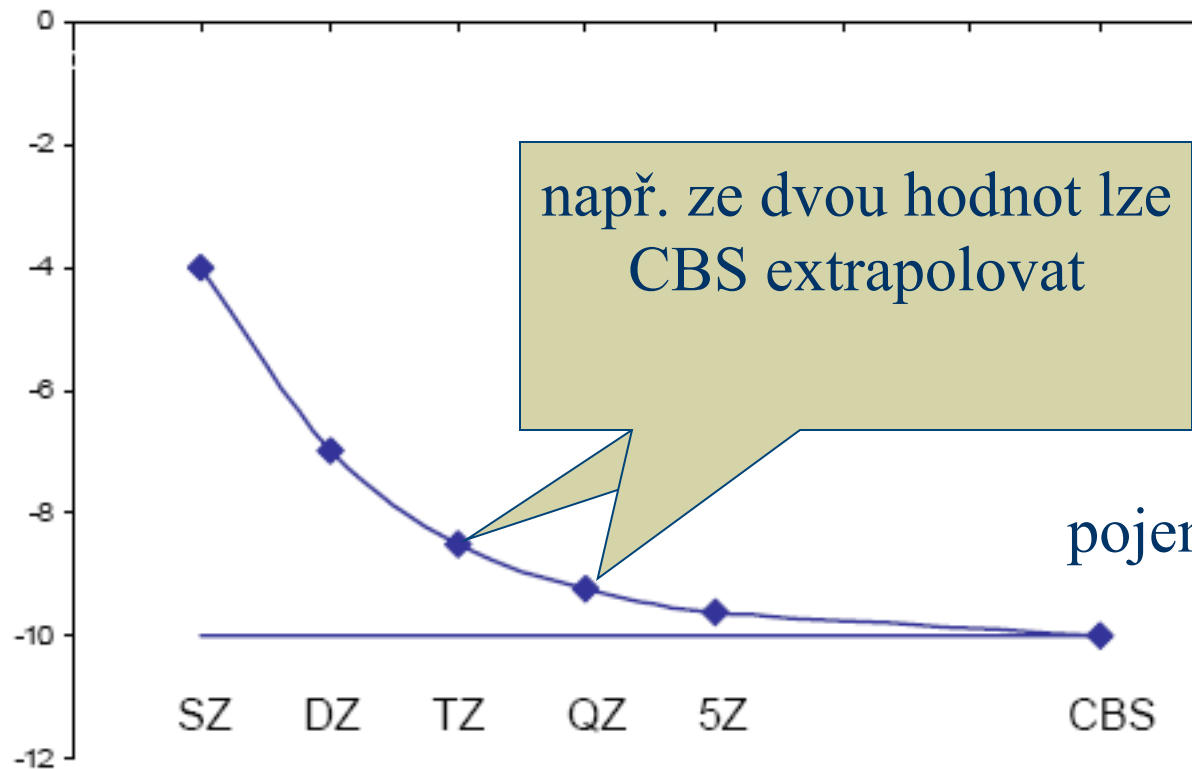
- ♦ obecněji - variační princip
 - zkusmá funkce f

$$\int_{(V)} f^* f d\mathbf{v} = 1$$

$$\int_{(V)} f^* H f d\mathbf{v} \geq E_0$$

s rostoucím počtem AO v LCAO energie konverguje ke správné hodnotě shora !!!

CBS = Complete basis set



$$E_{\infty}^{\text{HF}} = E_n^{\text{HF}} - \frac{E_n^{\text{HF}} - E_{n+1}^{\text{HF}}}{1 - \exp(-B)}$$

$$E_{\infty}^{\text{corr}} = \frac{n^3 E_n^{\text{corr}} - m^3 E_m^{\text{corr}}}{n^3 - m^3}$$

pojem: variační metoda

GTO detailněji

tvar gaussiánu

počet primitivních funkcí

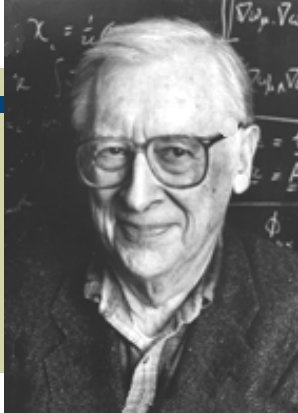
exponenty

škálovací faktor

$$\phi_{\mu} = \sum_i^N d_{i\mu} e^{-\alpha_{i\mu} f_{\mu}^2 r^2}$$

kontrakční koeficienty

Popleovy (6-31G*), Dunningovy (cc-pVDZ)



Nobelova cena za chemii 1998
za rozvoj kvantově chemických výpočetních metod

Popleovy báze

Podívejme se detailně na definici báze **6-31G** pro H ze vstupu pro program Gaussian.

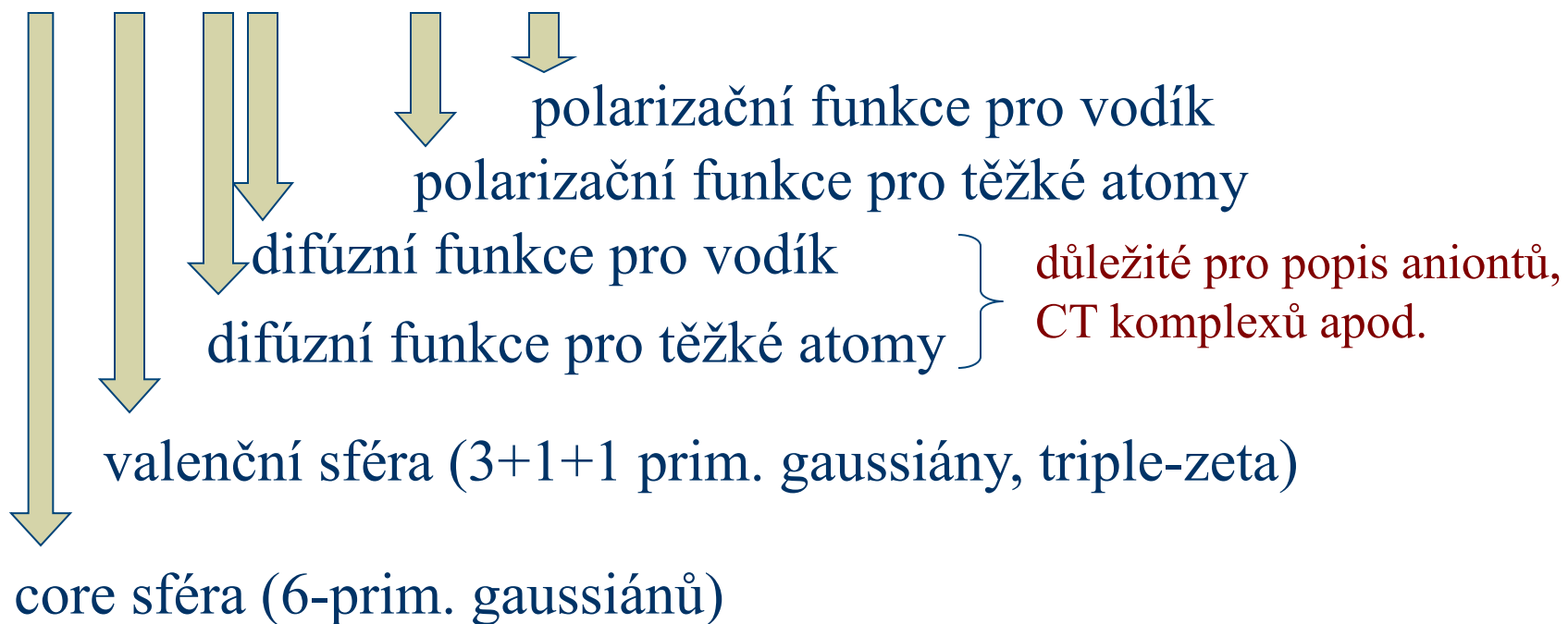
```
H 0
S      3 1.00
  0.1873113696D+02  0.3349460434D-01
  0.2825394365D+01  0.2347269535D+00
  0.6401216923D+00  0.8137573262D+00
S      1 1.00
  0.1612777588D+00  0.1000000000D+01
****
```

$$\phi_S = 0.03349e^{-18.7311r^2} + 0.23473e^{-2.8254r^2} + 0.81376e^{-0.6401r^2}$$

$$\phi_S = 1.0000e^{-0.1612777588r^2}$$

Popleovy báze

6-311++G(3df,2p)



6-31G(d) resp. 6-31G(d,p)

rozumné standardy pro QCh
výpočty org. molekul

Báze prakticky

Some Recommended Standard Basis Sets

Basis Set [Applicable Atoms]	Description		
6-31+G(d) [H-Cl]			Adds diffuse functions: important for systems with lone pairs, anions, excited states.
STO-3G [H-Xe]	Minimal basis set (stripped down in the interest of performance): use for more qualitative results on very large systems when you cannot afford even 3-21G.	6-31+G(d,p) [H-Cl]	Adds p functions to hydrogens as well: use when you'd use 6-31G(d,p) and diffuse functions are needed.
3-21G [H-Xe]	Split valence: 2 sets of functions in the valence region provide a more accurate representation of orbitals. Use for very large molecules for which 6-31G(d) is too expensive.	6-311+G(d,p) [H-Br]	Triple zeta: adds extra valence functions (3 sizes of s and p functions) to 6-31+G(d). Diffuse functions can also be added to the hydrogen atoms via a second +.
6-31G(d) 6-31G* [H-Cl]	Adds polarization functions to heavy atoms: use for most jobs on up to medium/large sized systems. (This basis set uses the 6-component type d functions.)	6-311+G(2d,p) [H-Br]	Puts 2 d functions on heavy atoms (plus diffuse functions), and 1 p function on hydrogens.
6-31G(d,p) 6-31G** [H-Cl]	Adds polarization functions to the hydrogens as well: use when the hydrogens are the site of interest (for example, bond energies) and for final, accurate energy calculations	6-311+G(2df,2p) [H-Br]	Puts 2 d functions and 1 f function on heavy atoms (plus diffuse functions), and 2 p functions on the hydrogen atoms.
		6-311++G(3df,2pd) [H-Br]	Puts 3 d functions and 1 f function on heavy atoms, and 2p functions and 1 d function on hydrogens, as well as diffuse functions on both.

Délka vazby v H-F

Basis Set	Bond Length (Å)
6-31G(d)	0.93497
6-31G(d,p)	0.92099
6-31+G(d,p)	0.94208
6-31++G(d,p)	0.92643
6-311G(d,p)	0.91312
6-311++G(d,p)	0.91720
6-311G(3df,3pd)	0.91369
6-311++G(3df,3pd)	0.91739

$$d(\text{HF})_{\text{exp.}} = 0.917 \text{ \AA}$$

!

Jak na molekuly?

- ◆ zkusmá funkce ve tvaru LCAO

$$\Phi = \sum_i c_i \varphi_i$$

↓ atomové orbitaly - báze
rozvojové koeficienty - hledáme

$$\min \int_{(V)} \Phi^* H \Phi d\nu$$

$$\frac{d}{dc_i} \int_{(V)} \left(\sum_j c_j \varphi_j \right)^* H \left(\sum_i c_i \varphi_i \right) d\nu = 0$$

MO-LCAO

$$\int_{(V)} \sum_i c_i^* \varphi_i^* \sum_j c_j \varphi_j d\nu = \sum_{i,j=1} c_i^* c_j \int_{(V)} \varphi_i^* \varphi_j d\nu = 1$$

$$\mathbf{c}^H \mathbf{S} \mathbf{c} = 1, S_{ij} = \int_{(V)} \varphi_i^* \varphi_j d\nu$$

$$\frac{d \left\langle \sum_i c_i \varphi_i \left| H \right| \sum_j c_j \varphi_j \right\rangle}{dc_i} = \frac{d \sum_{ij} c_i c_j H_{ij}}{dc_i \sum_{ij} c_i c_j S_{ij}} = 0$$

v Diracově notaci

$$\frac{A}{B} = E, \left(\frac{A}{B} \right)' = \frac{A'B - AB'}{B^2} = \frac{A' - EB'}{B} = 0 \Rightarrow A' - EB' = 0$$

$$A' = \frac{d}{dc_i} \sum_{ij} c_i c_j H_{ij}, B' = \frac{d}{dc_i} \sum_{ij} c_i c_j S_{ij}$$

MO-LCAO

$$\sum_j c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$S_{ii} = 1, \quad c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0 \text{ (nefyzikální)}$$

$$\det \|H_{ij} - ES_{ij}\| = \begin{vmatrix} H_{11} - E & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{1n} & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

E_1, E_2, \dots, E_n sekulární rovnice

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{c}^H \mathbf{H} \mathbf{c} = E \mathbf{c}^H \mathbf{S} \mathbf{c} = E \quad \text{v maticovém zápise}$$

Další aproximace

H_{ij} počítají se velmi obtížně

- ♦ Hartreeho metoda – separace pohybu elektronů (ztráta elektronové korelace)

$$\Psi_{el}(r_1, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1) \dots \Psi_n(r_n)$$

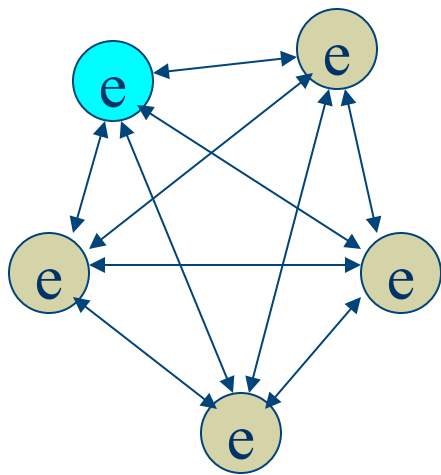
nerespektuje antisymetrii vlnové funkce

- ♦ Fok (Fock) – oprava na antisymetrii – zavedení Slaterova determinantu

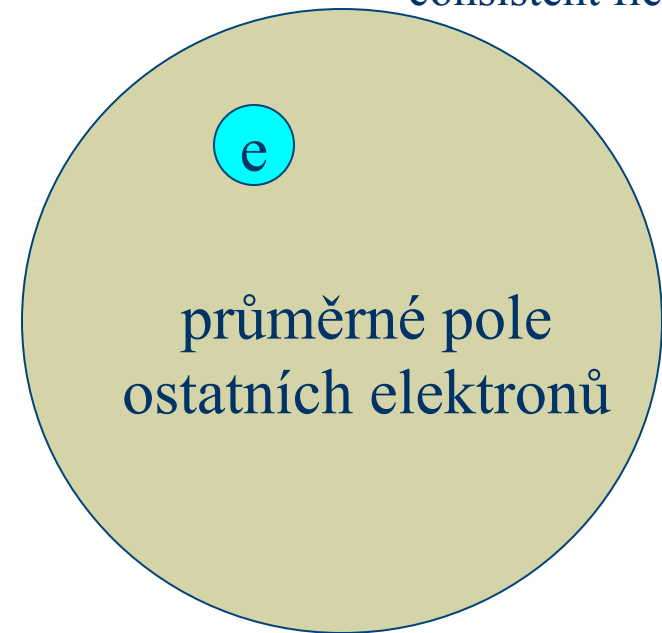
Jednoelektronová aproximace

Hartree, metody - HF, SCF

pole se počítá iterativně –
samokonzistentně – self-
consistent field = SCF



realita



jednoelektronová aprox.

důsledek: ztráta elektronové korelace!

Metoda SCF

- ◆ V HF metodě závisí jednoelektronové orbitály na průměrném potenciálu elektronu v poli ostatních elektronů
- ◆ Průměrný potenciál ale závisí na orbitalech
- ◆ Musí se řešit iterativně, dokud se orbitály a potenciál nepřestanou měnit – pak je dosaženo samokonzistentní pole (self-consistent field - SCF)
 1. Odhad rozvojových koeficientů (např. rozšířená Hückelova metoda)
 2. Vypočte se potenciál a Fockův operátor
 3. Vyřeší se Fockovy rovnice a vypočtou se nové orbitály
 4. Došlo ke změně – ano, opakuje se od bodu č. 2; ne – máme řešení!

Slaterův determinant

$$\Psi_{el}(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_n(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_n) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

respektuje antisymetrii vlnové funkce

$$\Psi_{el}(r_1, r_2) = -\Psi_{el}(r_2, r_1)$$

Aproximace

Born-Oppenheimerova

$$\Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{jad}(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad H_{el} \Psi_{el} = E \Psi_{el}$$

parametr

elektronická Sch. r.

zanedbání relativistických efektů, spin-orbitální vazby, spin elektronů a jader

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

Hückelova metoda

♦ π -elektronová aproximace

$$\phi_i = \sum_{\mu=1} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad 2p_z \text{ orbital na atomu } \mu$$

$$\det \| H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \| = 0$$

$$H_{\mu\mu} = \alpha \quad \text{Coulombický integrál}$$

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta & \text{mezi atomy spojenými vazbou} \\ 0 & \end{cases}$$

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

Ethylen

$$\phi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2$$

tvár MO ve formě LCAO

$$(H_{11} - S_{11}\varepsilon_i)c_{i1} + (H_{12} - S_{12}\varepsilon_i)c_{i2} = 0$$

hledáme rozvojové koef.

$$(H_{21} - S_{21}\varepsilon_i)c_{i1} + (H_{22} - S_{22}\varepsilon_i)c_{i2} = 0$$

řešíme sekulární rovnice

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}\varepsilon_i & H_{12} - S_{12}\varepsilon_i \\ H_{21} - S_{21}\varepsilon_i & H_{22} - S_{22}\varepsilon_i \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - 1\varepsilon_i & \beta - 0\varepsilon_i \\ \beta - 0\varepsilon_i & \alpha - 1\varepsilon_i \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_i & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon_i \end{vmatrix}$$

$$(\alpha - \varepsilon_i)^2 - \beta^2 = 0$$

$$\varepsilon_i = \alpha \pm \beta$$

Ethylen

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{12}\chi_2$$

$$(\alpha - \varepsilon_1)c_{11} + \beta c_{12} = -\beta c_{11} + \beta c_{12} = 0 \Rightarrow c_{11} = c_{12}$$

$$\beta c_{11} + (\alpha - \varepsilon_1)c_{12} = \beta c_{11} - \beta c_{12} = 0 \Rightarrow c_{11} = c_{12}$$

$$\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{11}\chi_2$$

už jsme blízko rozvojovým koef.

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle &= 1 = \langle c_{11}\chi_1 + c_{11}\chi_2 | c_{11}\chi_1 + c_{11}\chi_2 \rangle = \\ &= c_{11}^2 \left(\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle^2 + 2\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle + \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle^2 \right) = c_{11}^2 2 \end{aligned}$$

pomůže
normovací
podmínka

$$c_{11} = \sqrt{\frac{1}{2}}, \quad \phi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$

vypočtené
rozvojové koef.

$$E_\pi = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + 2\beta$$

Butadien

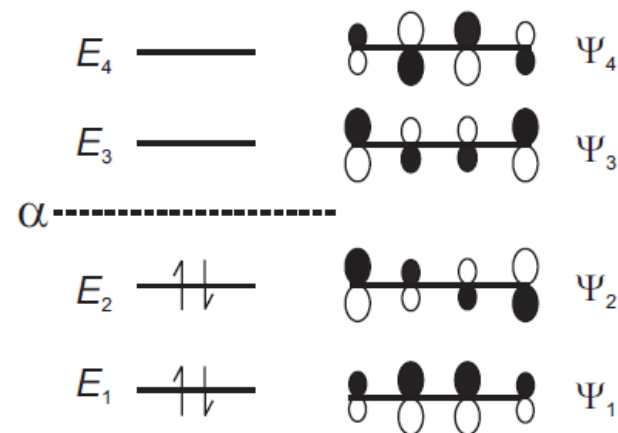
$$\begin{vmatrix}
 \alpha - \varepsilon_i & \beta & 0 & 0 \\
 \beta & \alpha - \varepsilon_i & \beta & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_i & \beta \\
 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_i
 \end{vmatrix}$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta \quad E_{\pi} = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$$



$$DE = E_{\pi}(\text{butadien}) - 2E_{\pi}(\text{ethylen}) = 0.472\beta$$

delokalizační nebo rezonanční en.
(-36 kJ/mol)

Butadien

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta, \begin{array}{|l} 0.371\chi_1 \\ 0.600\chi_2 \\ 0.600\chi_3 \\ 0.371\chi_4 \end{array} + 0.600\chi_2 + 0.600\chi_3 + 0.371\chi_4$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta, \begin{array}{|l} 0.600\chi_1 \\ 0.371\chi_2 \\ -0.371\chi_3 \\ -0.600\chi_4 \end{array} + 0.371\chi_2 - 0.371\chi_3 - 0.600\chi_4$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta, \begin{array}{|l} 0.600\chi_1 \\ -0.371\chi_2 \\ -0.371\chi_3 \\ 0.600\chi_4 \end{array} - 0.371\chi_2 - 0.371\chi_3 + 0.600\chi_4$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta, \begin{array}{|l} 0.371\chi_1 \\ -0.600\chi_2 \\ 0.600\chi_3 \\ -0.371\chi_4 \end{array} - 0.600\chi_2 + 0.600\chi_3 - 0.371\chi_4$$

$$q_\mu = \sum_i N_i c_{i\mu}^2 \quad \text{elektronová hustota na atomu } \mu$$

počet elektronů $q_1 = 2(0.371)^2 + 2(0.600)^2 = 1$

$$P_{\mu\nu} = \sum_i N_i c_{i\mu} c_{i\nu} \quad \text{vazebný řád mezi atomy } \mu-\nu$$

$$P_{12} = 2(0.371)(0.600) + 2(0.600)(0.371) = 0.894 \quad P_{23} = 0.45$$

Butadien – stačí i Maple

> **with(LinearAlgebra) :**

M := Matrix(4, [[a-e,b,0,0], [b,a-e,b,0], [0,b,a-e,b], [0,0,b,a-e]]);

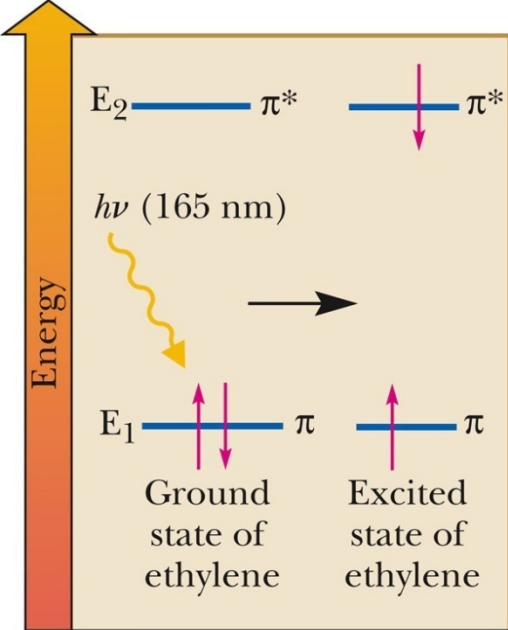
$$M := \begin{bmatrix} a-e & b & 0 & 0 \\ b & a-e & b & 0 \\ 0 & b & a-e & b \\ 0 & 0 & b & a-e \end{bmatrix}$$

> **Determinant(M) ;**

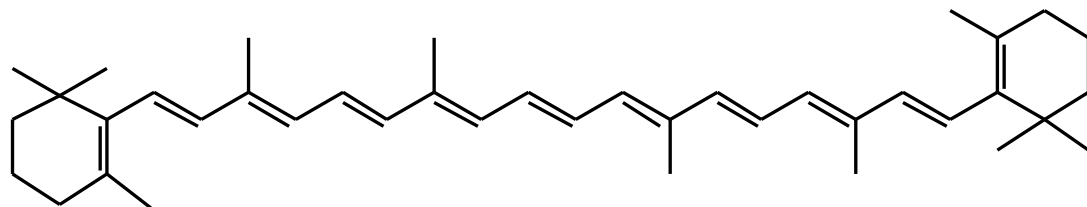
$$b^4 - 3b^2a^2 + 6b^2ae - 3b^2e^2 + 6a^2e^2 - 4ae^3 + a^4 - 4a^3e + e^4$$

> **solve(%, e) ;**

$$\frac{1}{2}b + a + \frac{1}{2}\sqrt{5}b, \frac{1}{2}b + a - \frac{1}{2}\sqrt{5}b, -\frac{1}{2}b + a + \frac{1}{2}\sqrt{5}b, -\frac{1}{2}b + a - \frac{1}{2}\sqrt{5}b$$



HOMO - LUMO



β -carotene

λ_{\max} 463 (log ϵ 5.10); 494 (log ϵ 4.77)

- ◆ ethylen 2β
- ◆ 1,3-butadien 1.24β

Name	Structural Formula	λ_{\max} (nm)	Energy [kJ (kcal)/mol]
Ethylene		165	724 (173)
1,3-Butadiene		217	552 (132)
(3E)-1,3,5-Hexatriene		268	448 (107)
(3E,5E)-1,3,5,7-Octatetraene		290	385 (92)

Cyklobutadien

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_i & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon_i & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_i & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_i \end{vmatrix}$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

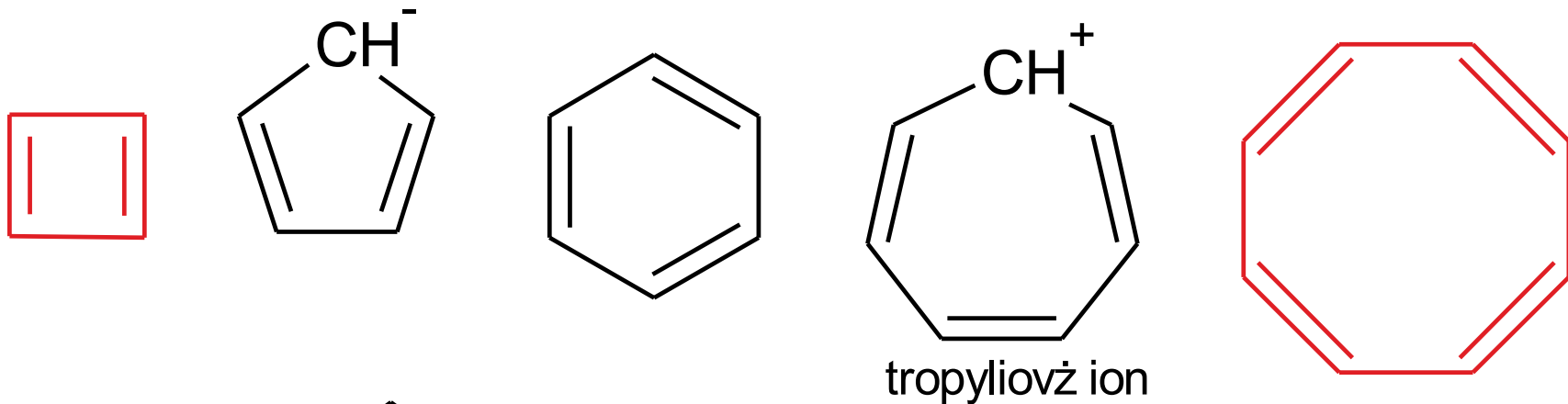
$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 2\beta$$

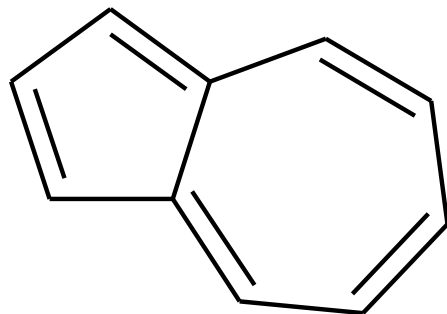
delokalizační en. = 0

Aromaticita

- ◆ Hückelovo pravidlo: $2 + 4n$ π elektronů (2, 6, 10 ...)



4 π el.



azulen je aromát

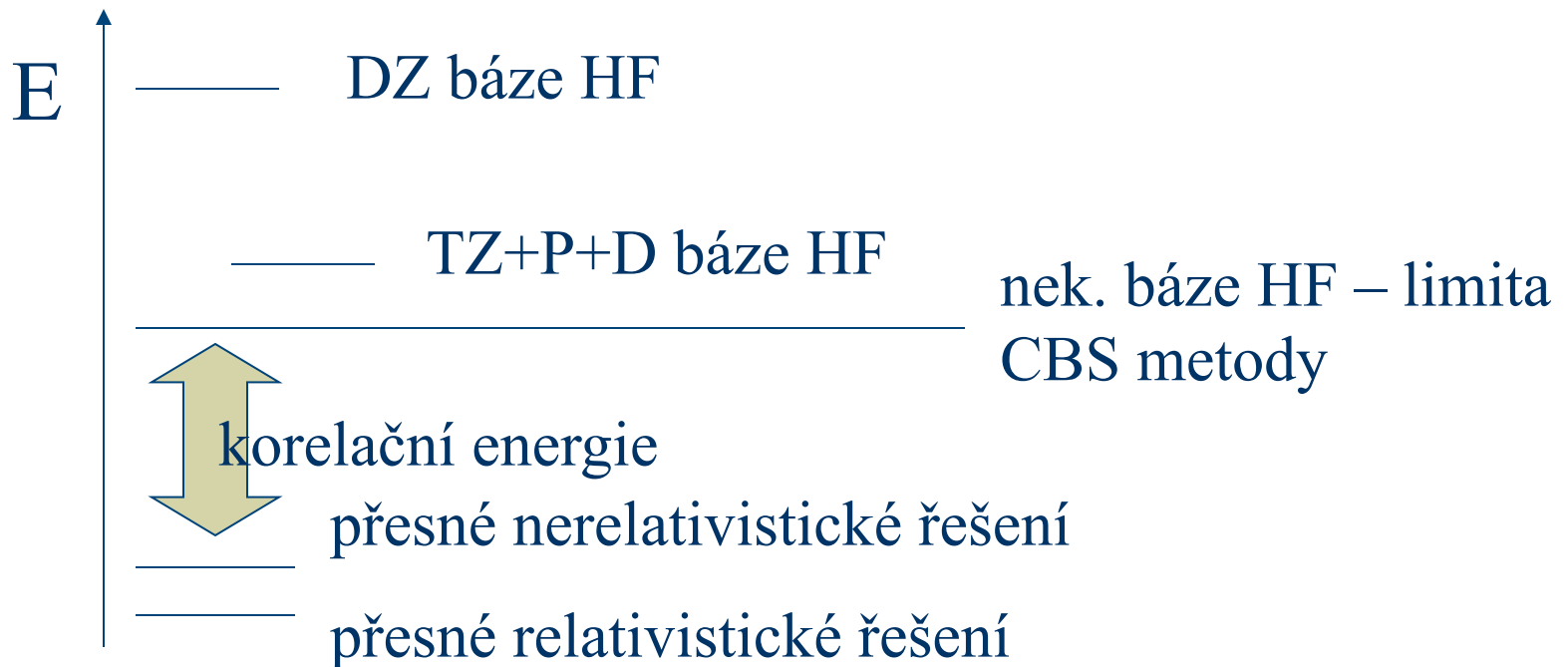
8 π el.

co se spiny?

- ◆ RHF/UHF
- ◆ spinová kontaminace $\langle S^2 \rangle$, $S(S+1)$
 - 0 singlet, 0.75 dublet, 2.00 triplet, 3.75 kvartet
 - tolerance 5-10%
- ◆ ROHF
- ◆ jeden determinant často nestačí!

ab-initio metody

- ◆ SCF metoda zanedbává korelační energii (důsledek jednoelektronové aproximace)



Korelační energie

- ◆ rozdíl mezi přesnou nerelativistickou energií (E_0) a Hartree-Fockovou limitou $E_{(HF/CBS)}$

$$E_{correlation} = E_0 - E_{HF/CBS}$$

- ◆ Korelační energie bývá „malá“, ale v chemii často pracujeme se změnami energie ΔE a v takovém případě může být velmi významná
 - např. Londonovy síly

Post HF metody

- ◆ Mluvíme o post HF metodách, ty zahrnují do určité míry el. korelaci (dynamickou, statickou)
- ◆ Konfigurační interakce – CI
- ◆ Vázané klastry – CC
- ◆ Multikonfigurační SCF – MCSCF
- ◆ Poruchové metody

Jak na korelační energii?

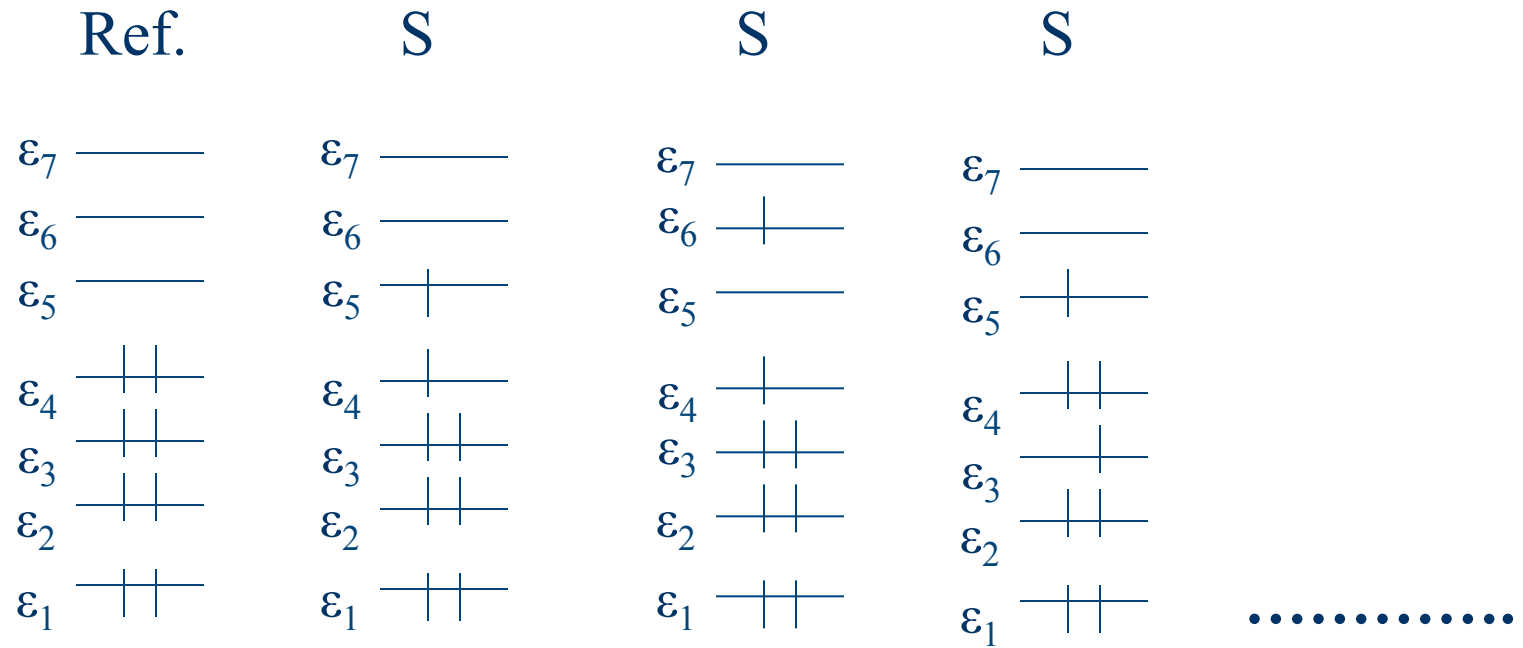
◆ konfigurační interakce – CI

- využívá lin. kombinace Slaterových det.

$$\psi = \sum_i k_i \Phi_i^{slat.de.} = k_0 \Phi_0 + k_S \Phi_S + k_D \Phi_D + k_T \Phi_T + \dots$$

- základní det. – obsazené MO, další zahrnují excitované konfigurace (single, double ...), až popř. full-CI
- nejdřív se provede výpočet SCF a pak se konstruuje CI, ale c_i z MO-LCAO se již neoptimalizují

Excitace



Jak s CI

- ◆ Mám-li n -elektronů a M báz. fcí z RHF je Slat. determinant čítající N spinorbitalů (tj. $N/2$ MO) k dispozici je dalších $M - N/2$ virtuálních MO
- ◆ tj. čím víc elektronů tím víc excitací a zároveň čím větší báze tím víc excitací (2D metoda ... nároky rostou extrémně rychle!)

CIS

◆ CI – SINGLES

- Jen single-excitované stavy
- variační a size-consistent (viz dále)
- Opt. excitovaných stavů
- Velmi nepřesné energie s chybou 1-3 eV
- Špatné pořadí stavů
- Nezahrnuje dynamickou elektronovou korelaci

H₂ v CI

- ◆ Jelikož H₂ má 2e, je metoda CI-SD metoda full-CI pro molekulu vodíku
 - Korelační energie v a.u. (Hartree)
 - 6-31G(d) DCI = -0.03373, SDCI = -0.03387
 - Large DCI = -0.03954, SDCI = -0.03969 (exact = -0.0409)
 - ◆ Large = 10s, 5p, 1d
 - Geometrie a.u. (a₀, Bohr)
 - 6-31G(d) SCF 1.385, Full CI 1.396
 - Exact 1.401

Cena CI

- ◆ Počet konfigurací pro BeH_2 - DZ báze
 - SD-CI 146
 - SDT-CI 728
 - SDTQ-CI 2173
 - Full-CI 4544

Konečné CI není size-consistent

- ◆ Size-consistent error

$$E(A...B(d(AB = \infty))) \neq E(A) + E(B)$$

- např. důležité pro výpočet interakčních energií
- ◆ Full-CI je size consistent
- ◆ Konečné (truncated) CI nejsou size consistent (až na CIS)

Poruchové metody

♦ poruchové metody

- HF řešení + porucha

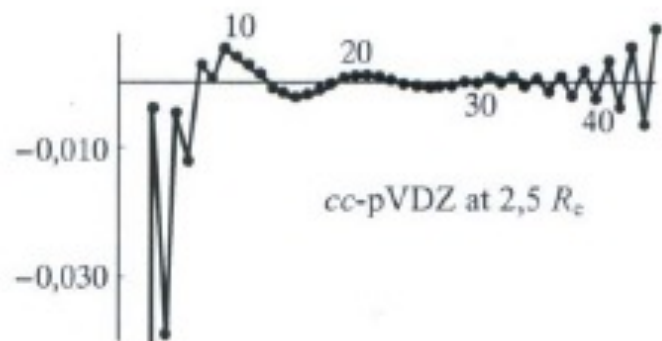
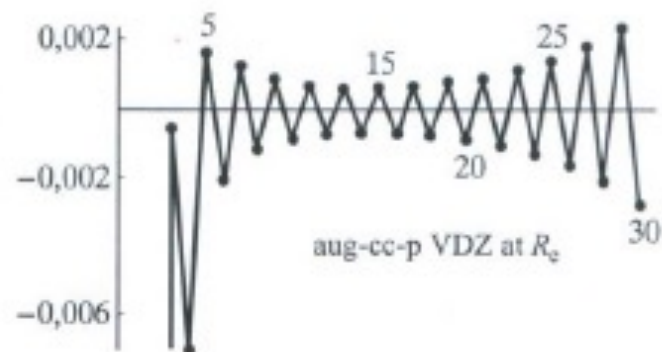
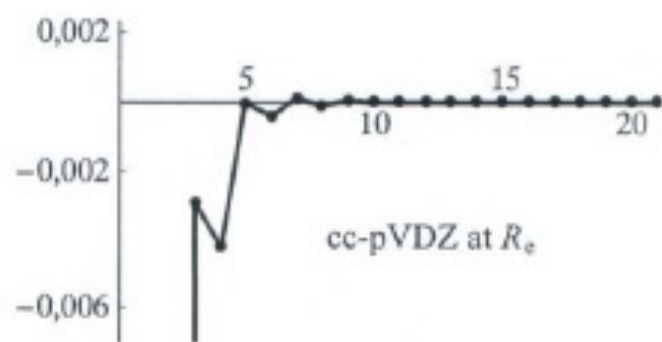
$$H = H^{HF} + H^{por}$$

- metoda Moller-Plesset MP(x), x-porucha do x-tého řádu

$$E = E^{HF} + E^{por2} + E^{por3} + \dots$$

- hojně používaná metoda
- není variační, je size-consistent
- další modifikace, RI-MP2, SOS-MP2

Nevariační MP



MP

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

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

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

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

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

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 !

Vázané klastry

♦ metoda vázaných klastrů - Čížek

$$\psi = e^T \psi^0, \quad T = \sum_i T_i$$

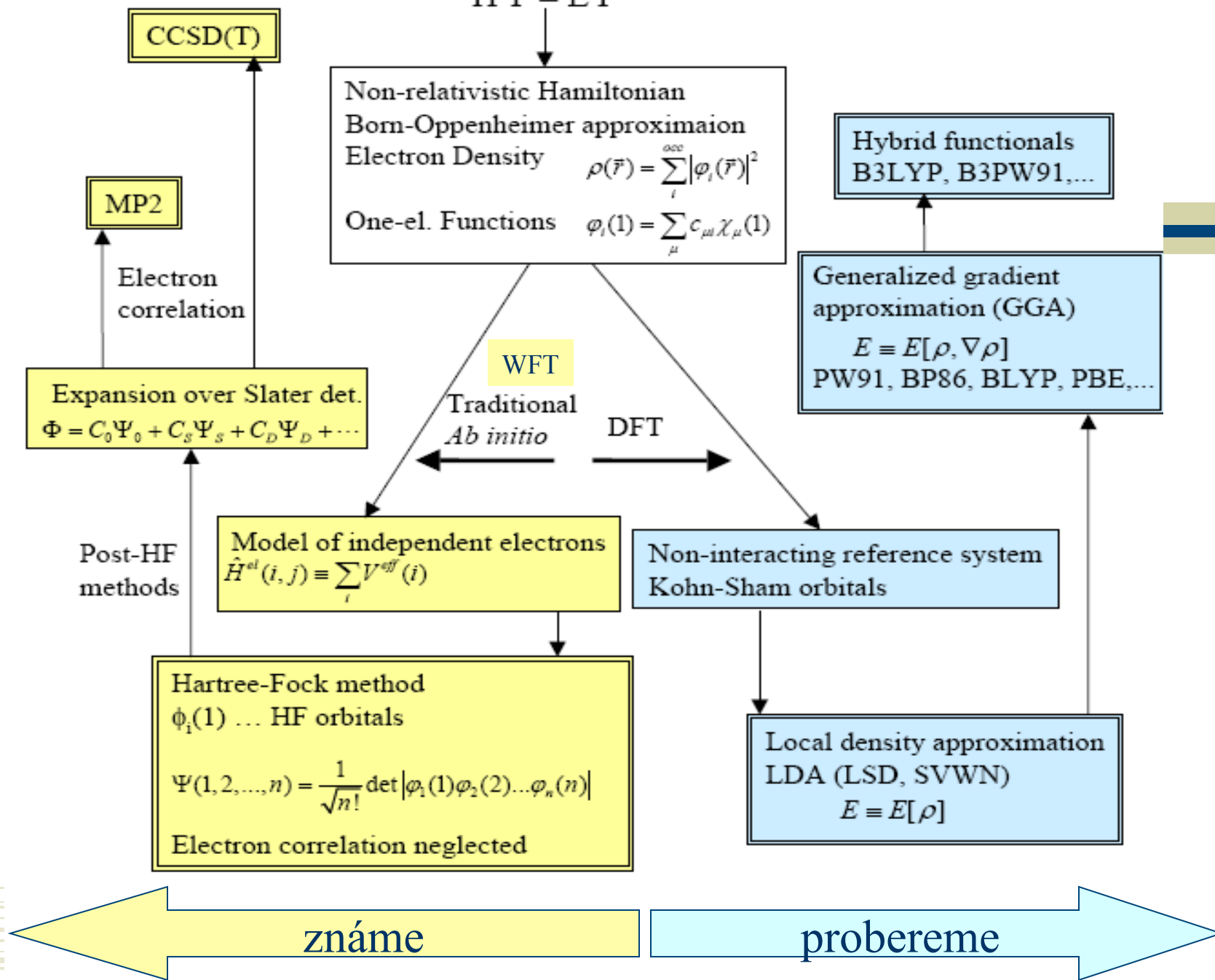
- operátor T tvoří mono-, di-, etc. excitované stavy
- omezujeme se na diexcitace - CCD
- použitelná metoda CCSD(T) – desítky atomů

MC-SCF

- ◆ Rozvoj jako u CI, ale MO-LCAO rozvoje jsou optimalizovány
- ◆ Pozn. MRCI – CI ale vln. fce. je MC-SCF

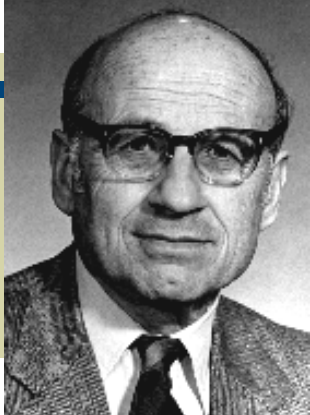
Stationary Schrödinger equation

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



Density Functional Theory

- ◆ než začneme: funkce přiřazuje funkční hodnotu proměnné, **funkcionál** přiřazuje hodnotu funkci (např. určitý integrál ..)
- ◆ systém je jednoznačně popsán rozložením **elektronové hustoty** ρ , která je funkcí souřadnic x,y,z .



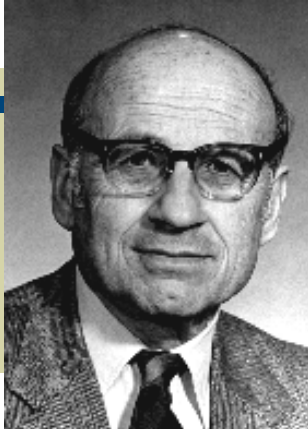
Hohenberg-Kohnův teorém

- ◆ DFT – Hohenberg, Kohn, Sham (1965)
- ◆ Energie systému v základním stavu je jednoznačným funkcionálem el. hustoty $E[\rho_0]$.
(platí podobně i pro všechny vlastnosti systému)

$$\Psi_0 = \Psi[\rho_0]$$


$$\rho[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{\rho} | \Psi[\rho_0] \rangle$$

$$E_0 = E[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{H} | \Psi[\rho_0] \rangle$$

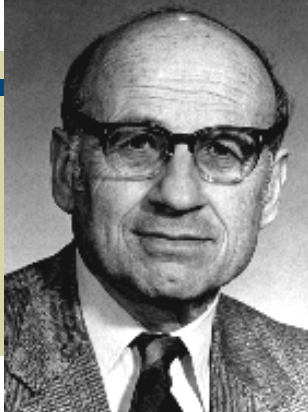


Hohenberg-Kohnův teorém

- ◆ Platí variační princip
- ◆ E nabývá nejnižší hodnoty energie pro skutečnou elektronovou hustotu základního stavu

 The image cannot be displayed. Your computer may not have enough memory to open the image, or the image may have been corrupted. Restart your computer, and then open the file again. If the red x still appears, you may have to delete the image and then insert it again.

- ◆ Problém: neznáme přesný tvar funkcionálu



Hohenberg-Kohnův teorém

◆ Složky funkcionálu energie

$$E = T_e(\rho) + V_{ee}(\rho) + \int V_{en}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]$$

kinetická energie

coulombická repulze el.

coulombická int el.-jádra

výměnný-korelační funkcionál

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \quad \text{Kohn-Shamovy orbitaly – nejsou košer MO}$$

Tvary funkciónů

Teorie VF –
částicový hamiltonián

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

DFT –
funkcinál hustoty

$$T_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr$$

Kinetická E:
Thomas-Fermi

$$E_{Ne} = \int \rho(r) V_{Ne} dr$$

$$E_C = \int ??? dr$$

Korelace e⁻

Coulombická interakce elektronů
- pozor! – obsahuje interakci
elektronu sama se sebou
(Self-Interaction Error, SIE)

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$$E_X = C_X \int \rho(r)^{4/3} dr$$

Návrh výměnného funkciónu, Slater

DFT metody

- ◆ řeší se podobné rovnice jako při HF metodě

$$H^{KS} \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_1)$$

- ◆ neznáme tvar výměnně-korel. funkcionálu
 - ◆ tvar lze odvodit z homogenního elektronového plynu – LDA aproximace

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA}$$

a další zpřesnění

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_x^{NL} + E_c^{LDA} + E_c^{NL}$$

DFT vs. WFT

- ◆ může být rychlejší než HF (záleží na tvaru XC funkcionálu)
- ◆ obsahuje dynamickou korelační energii, ale jen lokální (při popisu nelokální el. korelace selhává – např. disperzní mezimolekulová interakce)
- ◆ nevýhodou je, že neznáme formu XC funkcionálu, a nemůžeme jej tedy ani systematicky zlepšovat
- ◆ problematický je popis excitovaných stavů



physics
(equations)

↓

approximations
(abbreviations)

↓

implementation
(software)

↓

results
(quality!?)

Zoologie funkcionalů

- ◆ LDA (LSDA, LSD) – local density approximation
 - model homogenního el. plynu
 - XC závisí na el. hustotě
- ◆ GGA – generalized gradient approximation
 - XC energie závisí na el. hustotě a gradientu
- ◆ Hybridní funkcionaly
 - X není funkcionalém dostatečně opravena, proto hybridní řešení směs HF a DFT výměny
 - empirická aproximace, dobré kalibrační sety (S22), trocha magie
 - prudký a nepřehledný vývoj (máte už svůj funkcional?)
- ◆ MetaGGA
 - XC závisí na hustotě, gradientu a 2. der (laplacián hustoty, τ)
- ◆ Funkcionaly s empirickou disperzí
 - DFT-D, DFT-D2, DFT-D3

Funkcionály

- ◆ Výměnné (exchange)
 - LSD (local spin density) = Slater ex. (S)
 - Becke (88) = Slater ex. + gradient density (B)
 - Perdew-Wang (91) (PW91)
 - Barone's mod. PW91 (mPW)
- ◆ Korelační (correlation)
 - VWN = LSD correlation f.
 - LYP (Lee, Yang, Parr) – local + nonlocal
 - PW91 (1991) – gradient corr. corel. f.
 - PBE (1996) – grad. corr. corel. f.

PBE

◆ Perdew–Burke–Ernzerhof

$$E_x^{\text{PBE}} = \int d^3r \rho \varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho) F_x(s),$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa},$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho},$$

$$E_c^{\text{PBE}} = \int d^3r \rho [\varepsilon_c^{\text{LDA}}(\rho) + H(\rho, t)],$$

$$H(\rho, t) = \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\},$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma(\exp(-\varepsilon_c^{\text{LDA}}/\gamma) - 1)},$$

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho},$$

$$k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$$

$$\beta_{\text{PBE}} = 0.066\,725 \text{ and } \gamma_{\text{PBE}} = 0.031\,091$$

Funkcionály

- ◆ Kombinace E+C
 - SVWN = Slater + VWN označuje se i jako LSDA (Local Spin Density Approximation)
 - BLYP = B + LYP
- ◆ Hybridní funkcionály
 - 3-par. Becke, 3 parametry A, B, C – optimalizovány na G1 set (populární)

$$A \cdot E_X^{\text{Slater}} + (1-A) \cdot E_X^{\text{HF}} + B \cdot \Delta E_X^{\text{Becke}} + E_C^{\text{VWN}} + C \cdot \Delta E_C^{\text{non-local}}$$

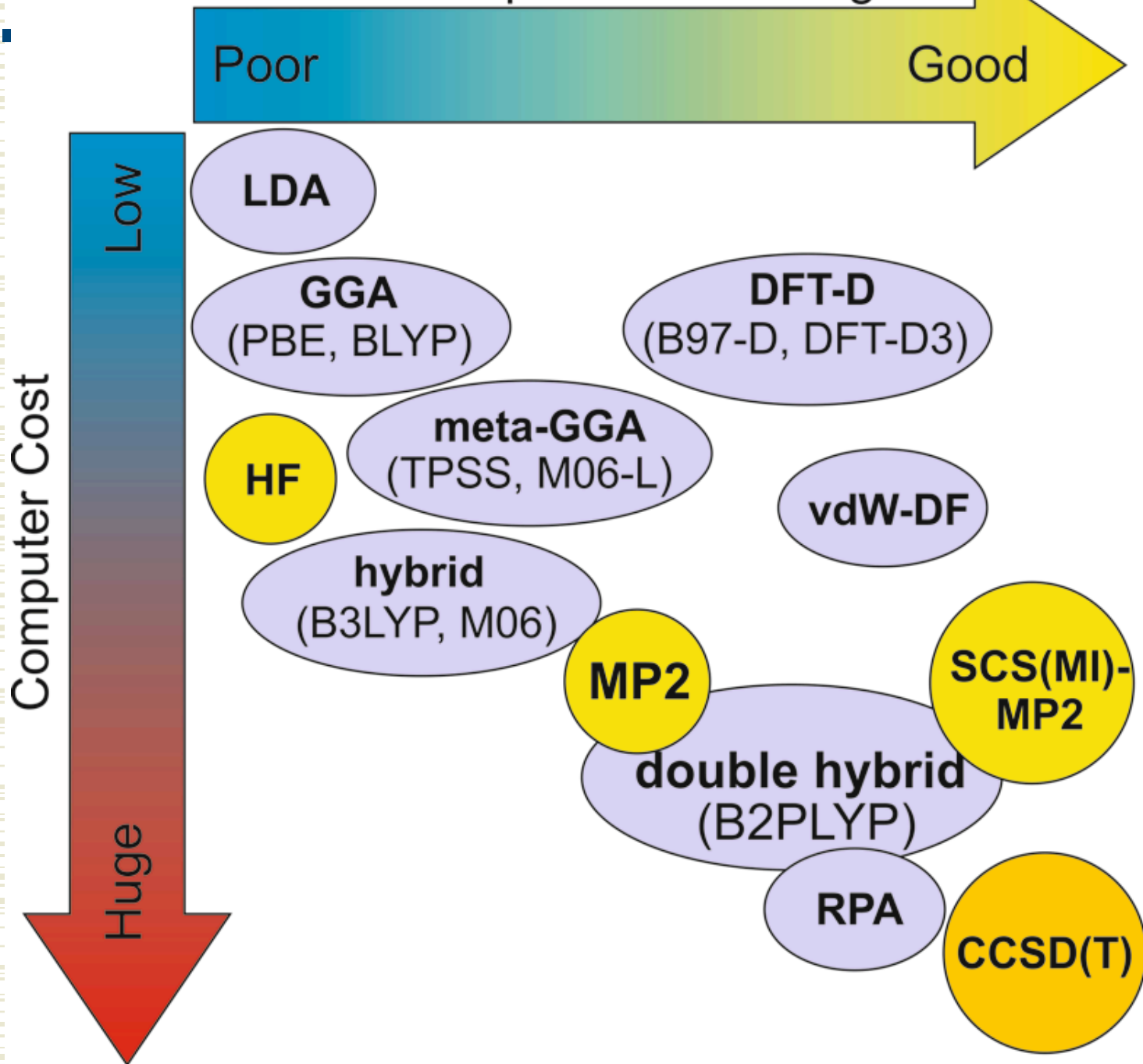
- PBE0

$$E_{\text{xc}}^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4} E_{\text{x}}^{\text{HF}} + \frac{3}{4} E_{\text{x}}^{\text{PBE}} + E_{\text{c}}^{\text{PBE}},$$

B3LYP

- ◆ populární funkcionál
- ◆ kvalitativně srovnatelné s MP2 úrovní, definovaná vlnová funkce, výpočetně dostupná
- ◆ selhává při popisu nelokální disperzní interakce (stacking v DNA, sbalování proteinů, protein-ligand)

Description of Stacking



Návod pro chemiky

- ◆ Kinetika reakce – bariéry
 - Hybridní funkcionály
- ◆ Termodynamika reakce
 - GGA, metaGGA jsou často dostačující
- ◆ Nekovalentní interakce
 - Dobré zahrnutí korelace DFT-Dx, vdW-DF, RPA
- ◆ Bariéry + nekov. Interakce
 - Hybrid + el. korel

B3LYP: něco z domu

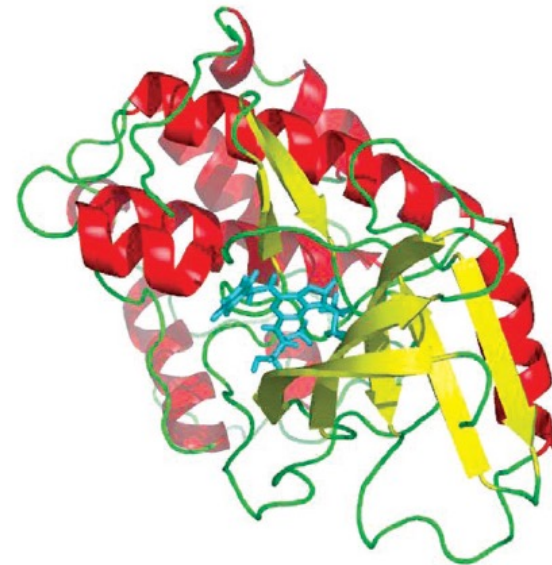


Figure 1. Secondary structure of cdk2 with roscovitine.

Table 1. Interaction energies [kcalmol⁻¹] for the 14 fragmented complexes (see Figure 3), determined at the MP2, B3LYP, DFTB, DFTB-D and Amber levels.

Complex	Interaction energy				
	MP2/aug-cc-pVDZ	B3LYP/6-31G**	DFTB	DFTB-D	Amber
E8	-4.79	-3.86	-2.03	-2.47	-1.88
I10	-7.36 (-7.76, -8.08) ^[a]	1.44	-1.09	-7.57	-7.14
V18	-2.11	2.1	0.18	-2.91	-2.8
A31	-1.06	2.9	0.37	-1.84	-1.6
K33D145	-2.69	1.94	0.14	-3.18	-1.82
V64	-0.91	0.41	0.03	-1.09	-1.02
F80	-3.18 (-3.35, -3.47, 0.41) ^[b]	0.9	0.07	-3.14	-3.19
E81F82L83	-13.36	-6.12	-4.39	-9.78	-9.04
L83H84Q85	-8.18	0.98	-2.53	-8.57	-8.54
Q85D86K89	-10.53	-5.02	-2.56	-12.02	-7.98
Q131N132	-1.59	1.69	0.67	-2.13	-0.98
L134	-5.17 (-5.42, -5.64, 0.7) ^[b]	2.68	-0.19	-5.28	-5.52
A144	-1.19	0.96	-0.05	-2.06	-1.6
G11E12G13	-3.71	-1.53	-1.25	-3.35	-4.26
sum	-65.83	-0.53	-12.63	-65.39	-57.36

[a] Numbers in parentheses correspond to MP2/aug-cc-pVTZ and MP2 CBS interaction energies, respectively.

[b] Numbers in parentheses correspond to MP2/aug-cc-pVTZ and MP2 CBS interaction energies, and to the CCSD(T) correction term, respectively.

Interaction Energies for the Purine Inhibitor Roscovitine with Cyclin-Dependent Kinase 2: Correlated Ab Initio Quantum-Chemical, DFT and Empirical Calculations

Petr Dobeš,^[a] Michal Otyepka,^[b] Miroslav Strnad,^[c] and Pavel Hobza*^[a, b]

MPW1K: něco z domu

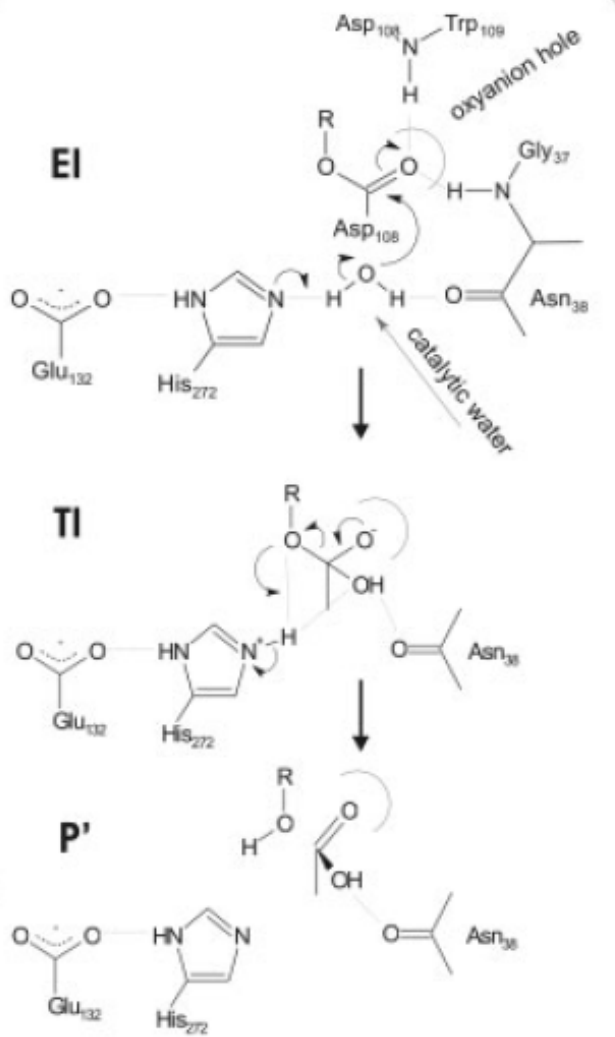


Table II

Activation Barrier ΔE^\ddagger for QM Part of the System Studied (cf. Fig. 3) in the Gas Phase

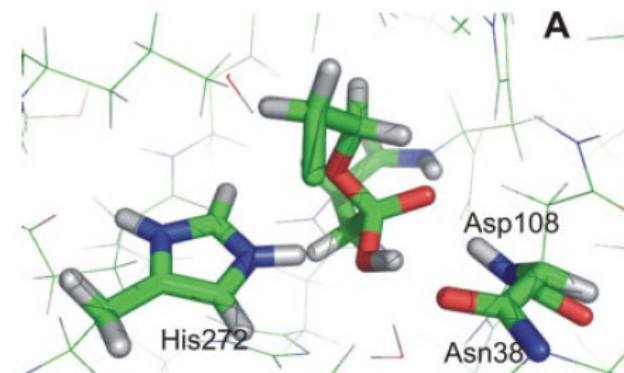
Method	ΔE^\ddagger (kcal · mol ⁻¹)
HF	56.9
BLYP	31.9
MPW1K	37.1

The barrier is calculated with three different methods, using in all cases the 6-31G(d) basis set.

Proteins 2008; 70:707–717.

© 2007 Wiley-Liss, Inc.

Second step of hydrolytic dehalogenation in haloalkane dehalogenase investigated by QM/MM methods



MPW1K: něco z domu

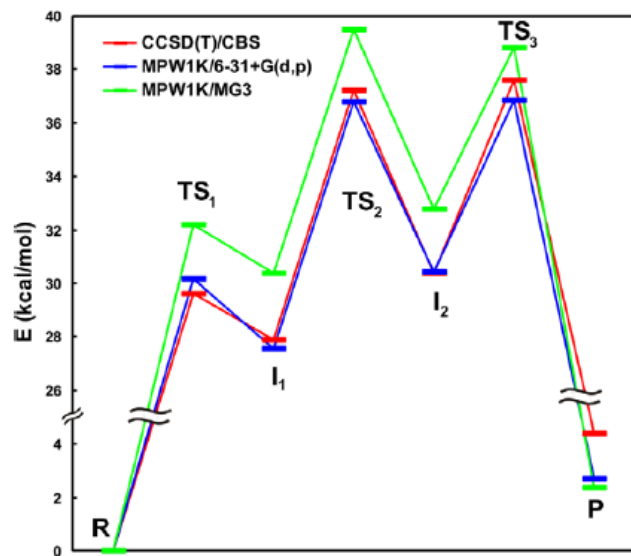


Fig. 3. Basis set dependence of DFT results for the MPW1K DFT functional as applied to backbone self-cleavage by catalytic RNA [29]. A medium basis set (6-31+G(d,p), red curve) yields results that are ~2 kcal/mol lower than those from a large basis set (MG3, green curve). For this particular functional the results for the smaller basis (MPW1K/6-31+G(d,p), blue curve) are close to the reference (CCSD(T)/CBS, red curve), because the MPW1K functional is parameterized for the 6-31+G(d,p) basis set.

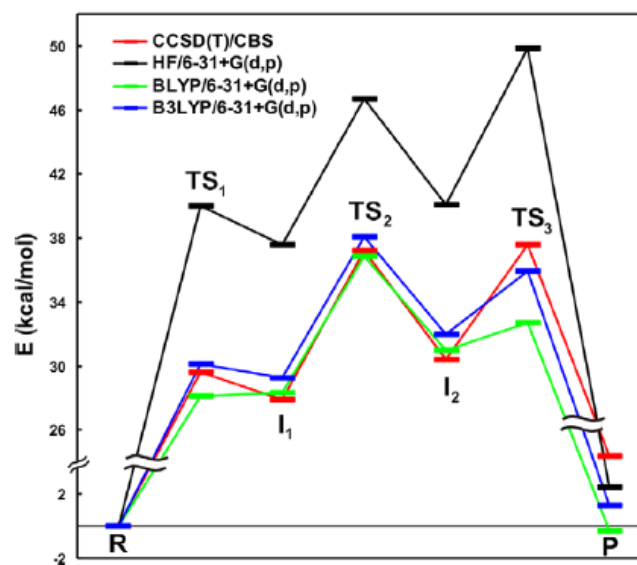
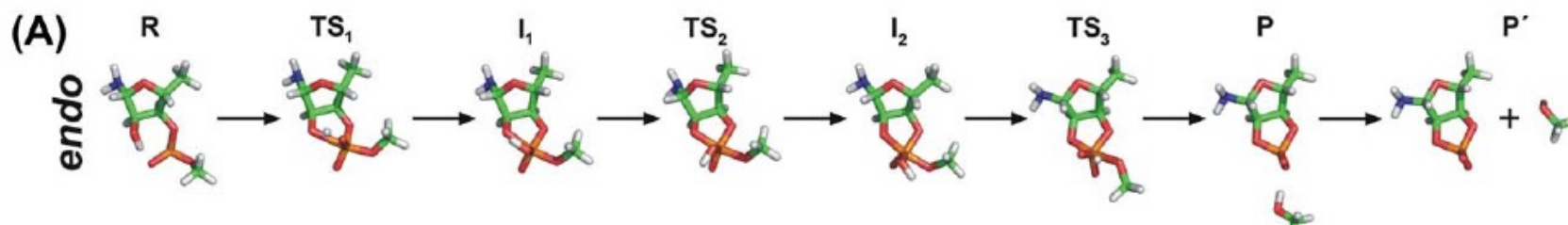


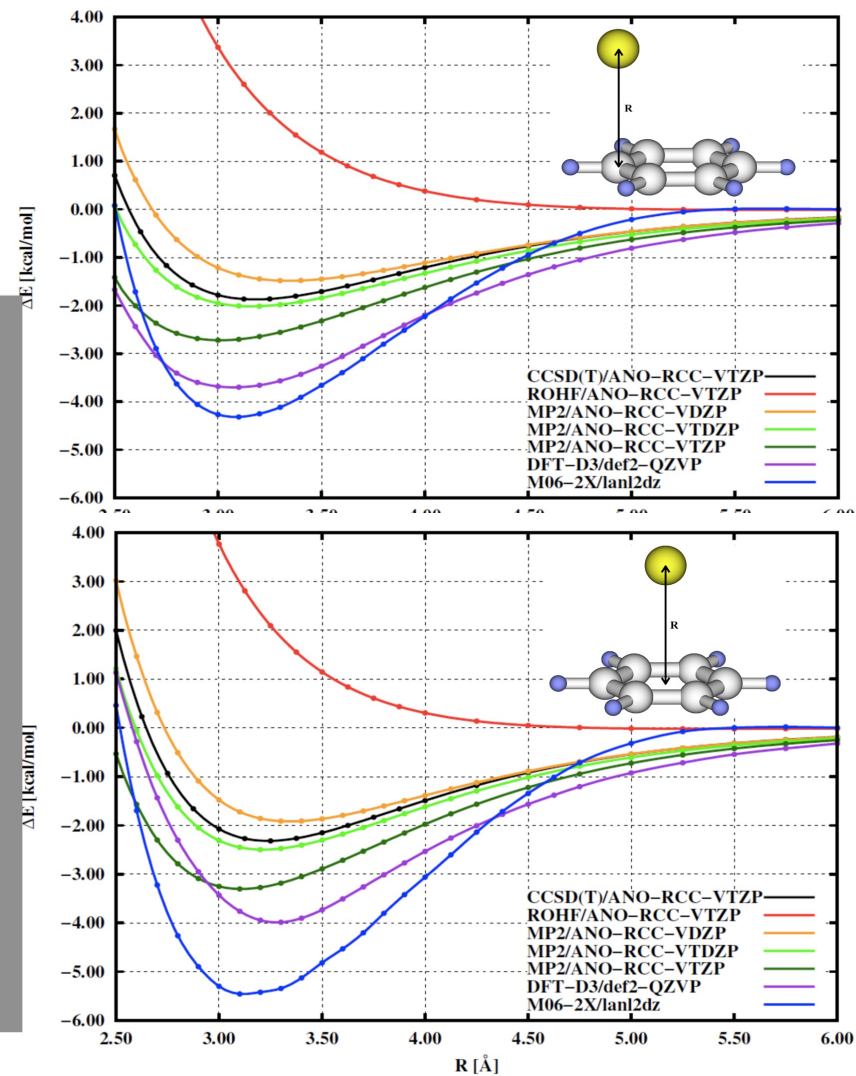
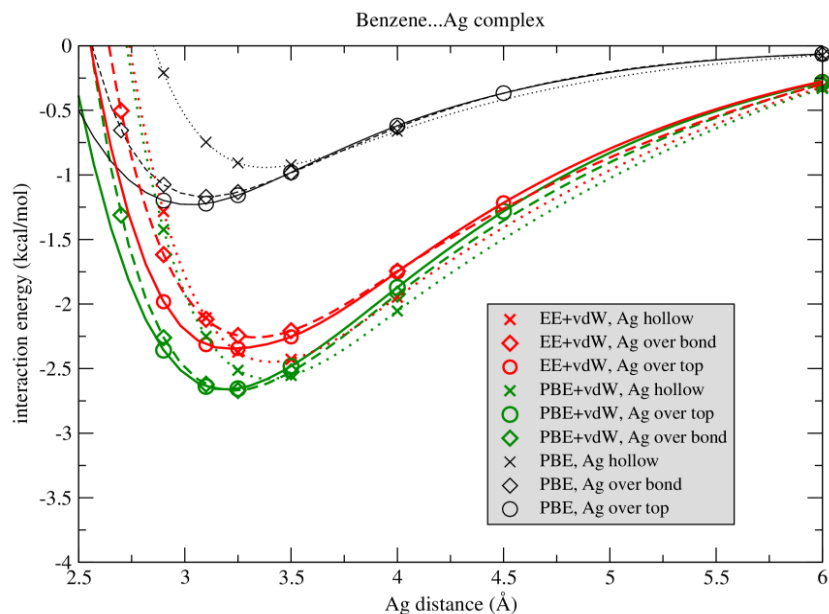
Fig. 4. Reaction barriers of backbone self-cleavage by catalytic RNA [29] calculated using different methods in a medium 6-31+G(d,p) basis. The CCSD(T)/CBS reference data are in red. HF significantly overestimates barrier heights (black). BLYP reproduces the reference data very poorly, especially the third TS (green).



General Base Catalysis for Cleavage by the Active-Site Cytosine of the Hepatitis Delta Virus Ribozyme: QM/MM Calculations Establish Chemical Feasibility

Benzene ... Ag atom komplex

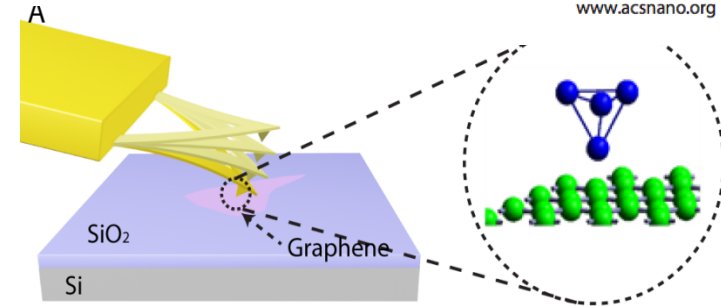
Top vs. hollow position
EE+vdW correctly predicts site preference:



Quantification of the Interaction Forces between Metals and Graphene by Quantum Chemical Calculations and Dynamic Force Measurements under Ambient Conditions

Petr Lazar,^{1,†} Shuai Zhang,^{2,†} Klára Šafářová,¹ Qiang Li,² Jens Peter Frøning,^{1,2} Jaroslav Granatier,⁵ Pavel Hobza,^{1,3} Radek Zboril,¹ Flemming Besenbacher,² Mingdong Dong,^{2,*} and Michal Otyepka^{1,*}

VOL. 7 ■ NO. 2 ■ 1646–1651 ■ 2013 ACS NANO
www.acsnano.org



Tips coated with various metals

-Au, Ag, Pt, Cu, AFM tip itself from Si

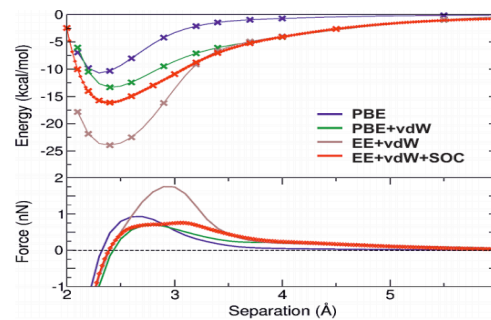


TABLE 1. Interaction Energies E_{int} and Forces F_{int} of a Tetrahedral Metal Tip Positioned on Top of One of Carbon Atoms of Graphene Calculated by the EE+vdW Method^a

metal	E_{int} (kcal/mol)	F_{int} (nN)	F_{app} (nN)	F_w (nN)
Cu	24.6	1.6	1.6 ± 0.3	7.4 ± 1.4
Ag	15.8	1.3	1.2 ± 0.1	5.2 ± 0.2
Au	16.3	0.8	0.8 ± 0.2	2.0 ± 0.1
Pt	16.5	1.2	1.2 ± 0.6	6.2 ± 0.3
Si	4.9	0.3	0.7 ± 0.2	1.4 ± 0.1

^a The experimental interaction forces were recorded during both the approach (F_{app}) and withdrawal (F_w) processes.

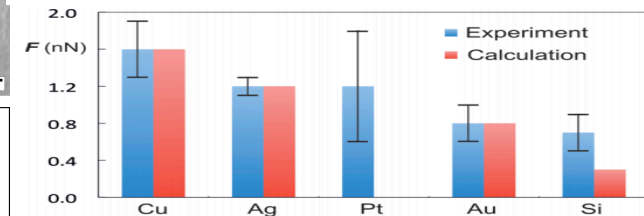
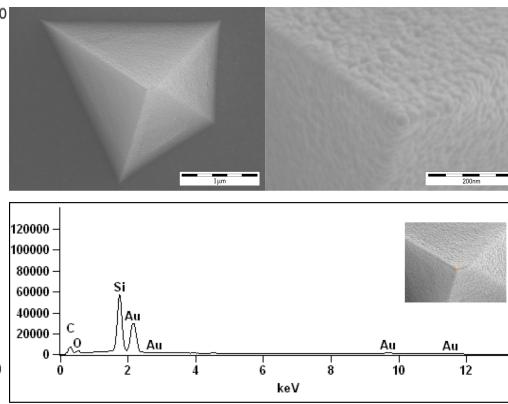
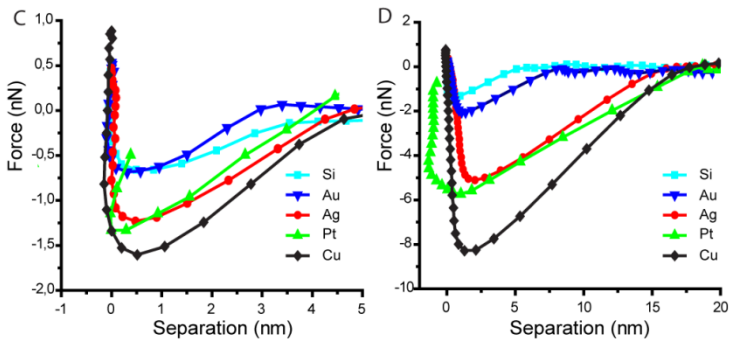
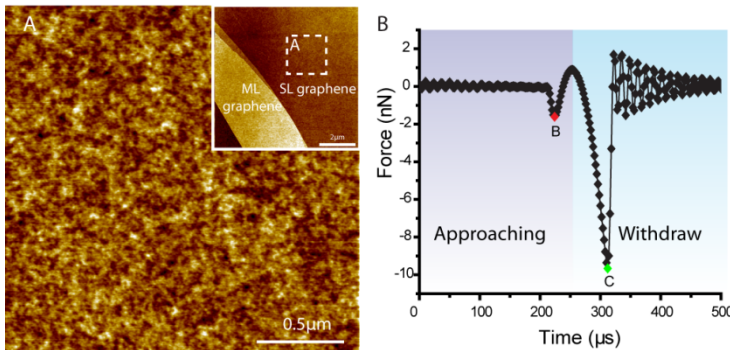


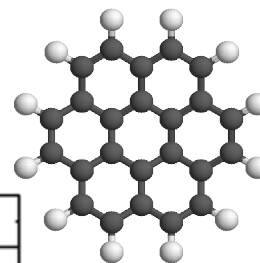
Figure 4. The experimentally derived interaction forces from the approach processes (in blue) are compared with the interaction forces calculated by the EE+vdW method (in red).

New and Quantitative experiment

Dynamic AFM spectroscopy with metalized tip

-interaction forces on micro-second timescale
-can be converted to force-separation curve

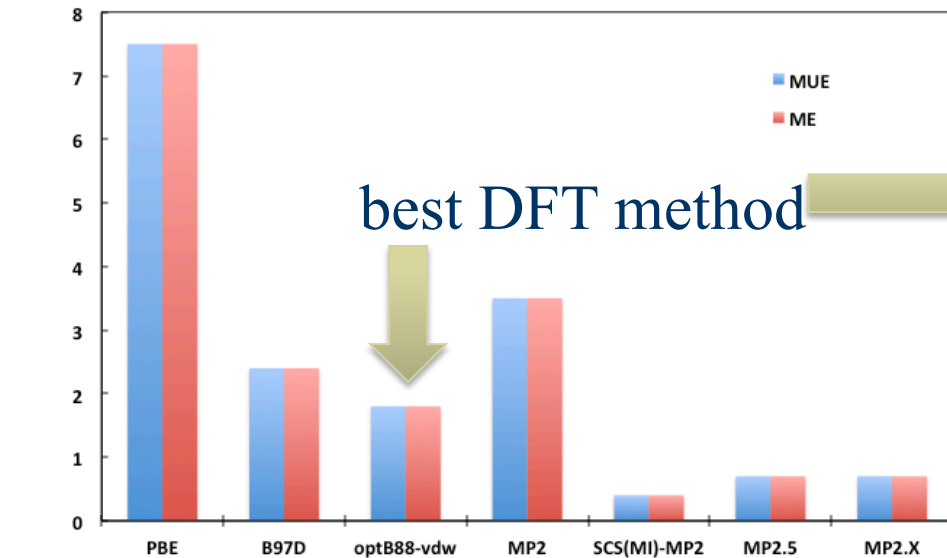
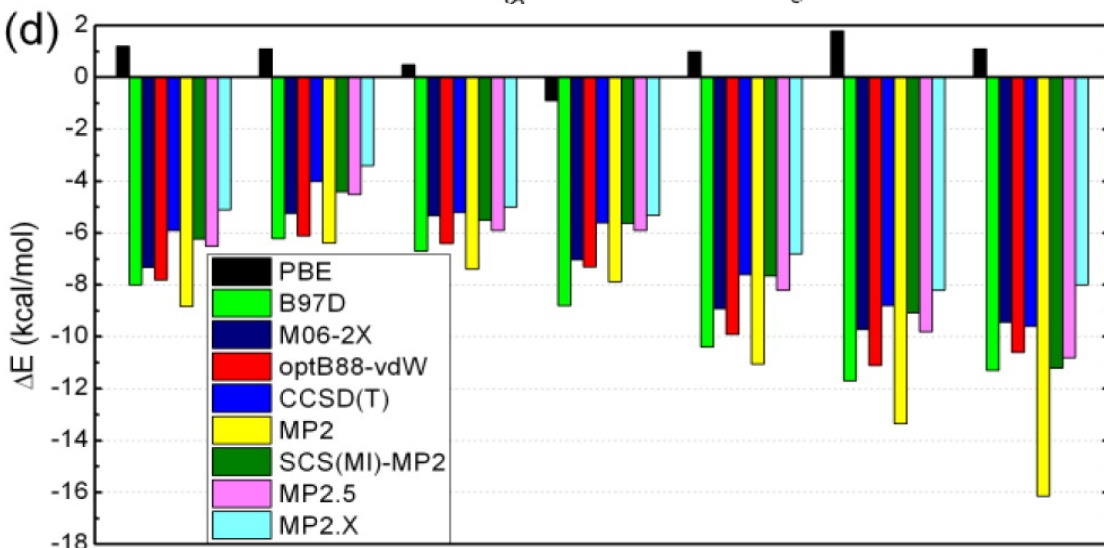




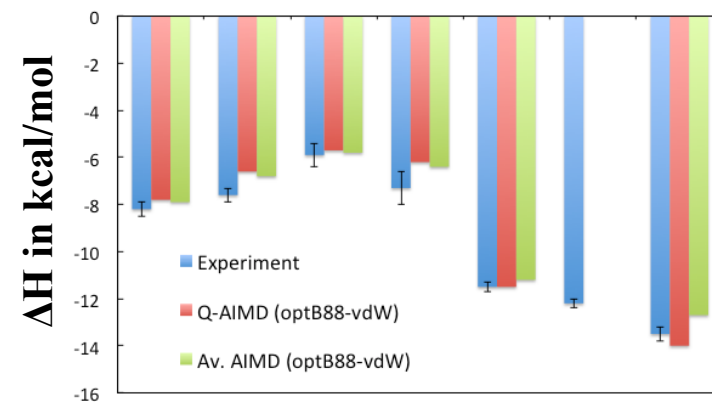
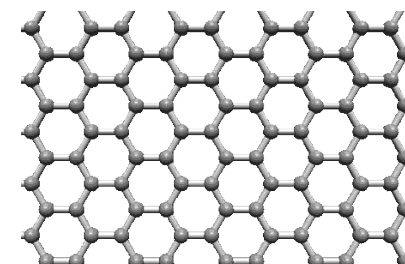
Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene

Petr Lazar,[‡] František Karlický,[‡] Petr Jurečka, Mikuláš Kocman, Eva Otyepková, Klára Šafářová, and Michal Otyepka*

J. Am. Chem. Soc., 135(16), 6372, 2013



to be used for
PBC calculations



Random Phase Approximation in Surface Chemistry: Water Splitting on Iron

František Karlický, Petr Lazar, Matúš Dubecký, and Michal Otyepka*

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Palacký University Olomouc, tř. 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

Supporting Information

ABSTRACT: The reaction of water with zero-valent iron (anaerobic corrosion) is a complex chemical process involving physisorption and chemisorption events. We employ random phase approximation (RPA) along with gradient-corrected and hybrid density functional theory (DFT) functionals to study the reaction of water with the Fe atom and Fe(100) surface. We show that the involvement of the exact electron exchange and nonlocal correlation effects in RPA improves the description of all steps of the reaction on the Fe surface with respect to standard [meaning local density approximation (LDA) or generalized gradient approximation (GGA)] DFT methods. The reaction profile calculated by range-separated hybrid functional HSE06 agrees reasonably well with the RPA profile, which makes HSE06 a computationally less demanding alternative to RPA. We also investigate the reaction of the Fe atom with water using DFT, RPA, and coupled-cluster through the perturbative triples complete basis set [CCSD(T)-3s3p-DKH/CBS] method. Local DFT methods significantly underestimate reaction barriers, while the reaction kinetics and thermodynamics from RPA agree with the reference CCSD(T) data. Both systems, i.e., the Fe atom and Fe(100), provide the same reaction mechanism, indicating that anaerobic corrosion is a stepwise process involving one-electron steps, with the first reaction step (formation of the HFeOH intermediate) representing the rate-limiting step.

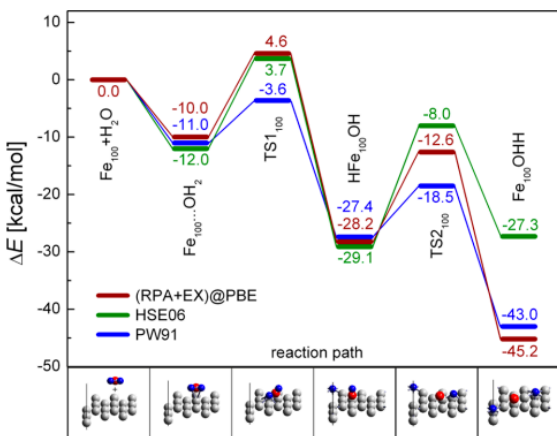
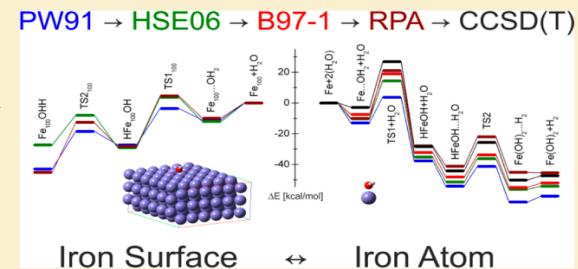


Figure 3. Reaction scheme showing the minimal energy path of the reaction of the water molecule on the Fe(100) surface obtained using the (RPA+EX)@PBE method. The geometries (PW91) and the PW91 and HSE06 energies (calculated using a $3 \times 3 \times 1$ k-point grid and an energy cutoff of 400 eV) are reproduced from ref 44 and are displayed for comparison.

J. Chem. Theory Comput.
2013, 9, 3670–3676

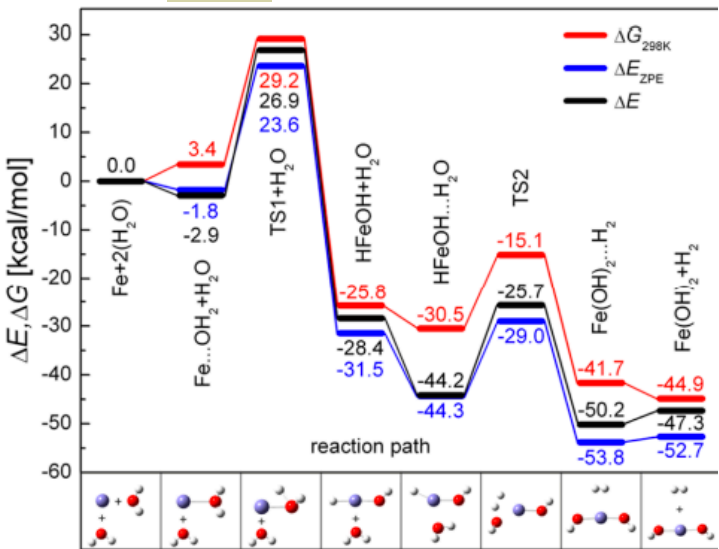


Figure 1. Reaction scheme showing the quintet $\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ reaction path in the gas phase (red) at the CCSD(T)-3s3p-DKH/CBS level. Minimal energy paths excluding (black) and including (blue) zero-point energy are added for comparison. The plus sign denotes infinite separation of the complex. Energies of the first four compounds were adopted from ref 31.

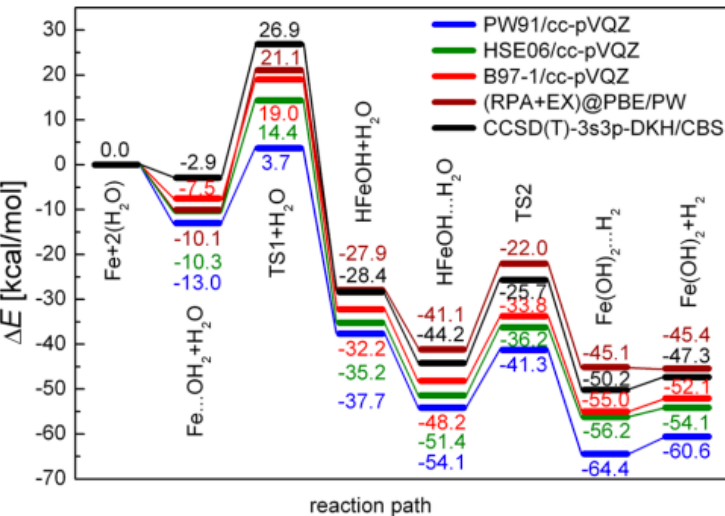
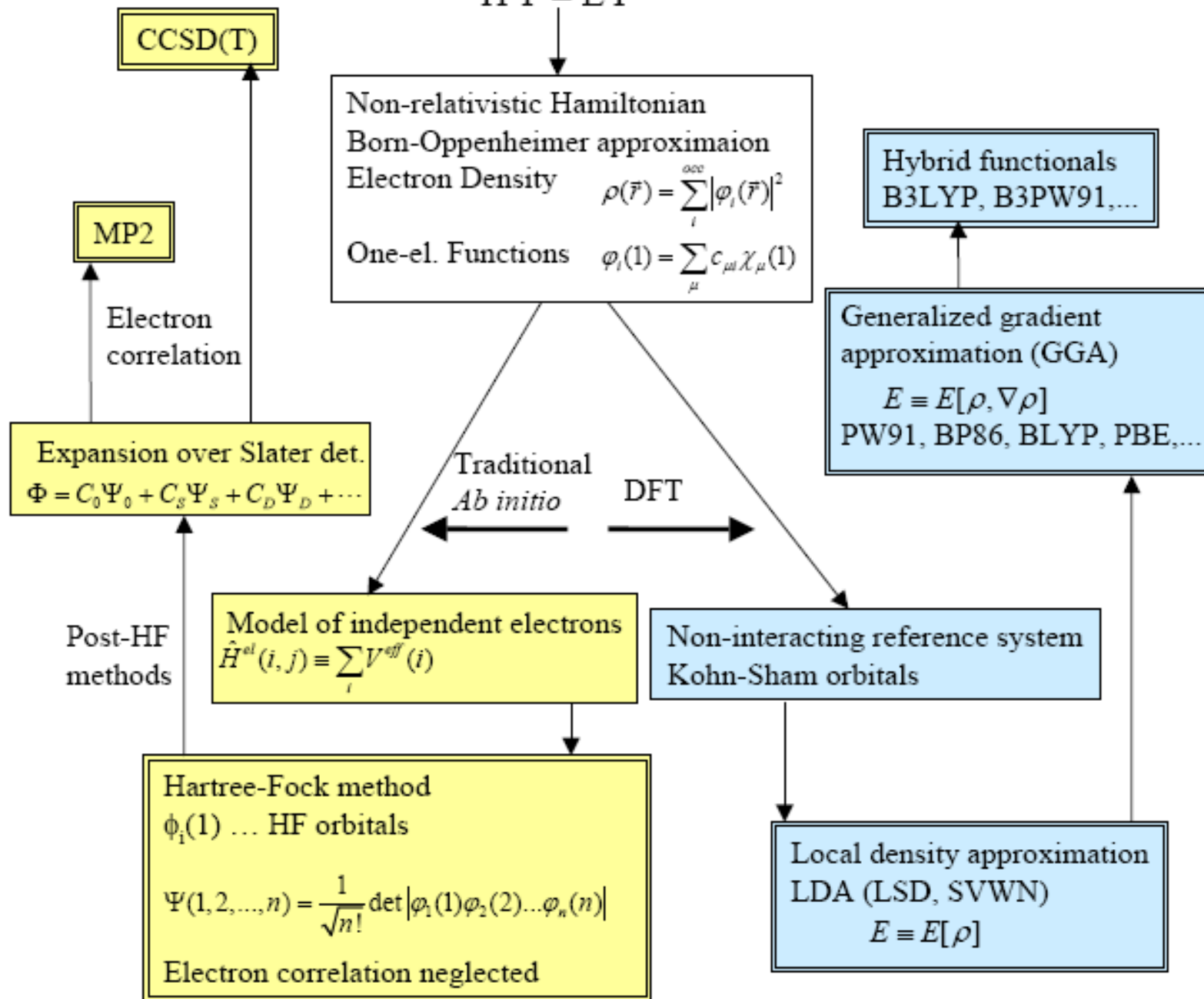


Figure 2. Minimal energy path of the $\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ reaction scheme calculated using various methods.

Stationary Schrödinger equation

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



Analýza vlnové funkce

- ◆ vlnová funkce je tabelována svými rozvojovými koeficienty – poněkud nepřehledné
- ◆ parciální náboje, řády vazeb (viz Hückel)
- ◆ Mullikenova populační analýza –
 - řada nedostatků – negativní populace, značná závislost na metodě a bázi, chybný popis pro ionty ...
- ◆ NPA (Weinhold)

NPA analýza

♦ transformace vlnové funkce

vstup > NAO > NHO > NBO > NLMO

NAO – transformace do minimální báze atomových orbitalů

NHO – sestavení hybridních orbitalů – směřují k sousedům

NBO – tvorba vazebných orbitalů z hybridních – Lewisova chemie

NLMO - lokalizační procedura

Metody

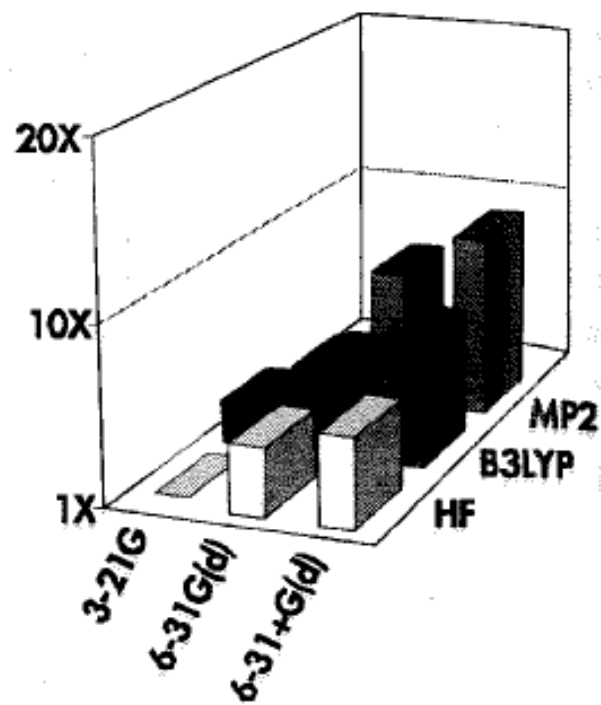
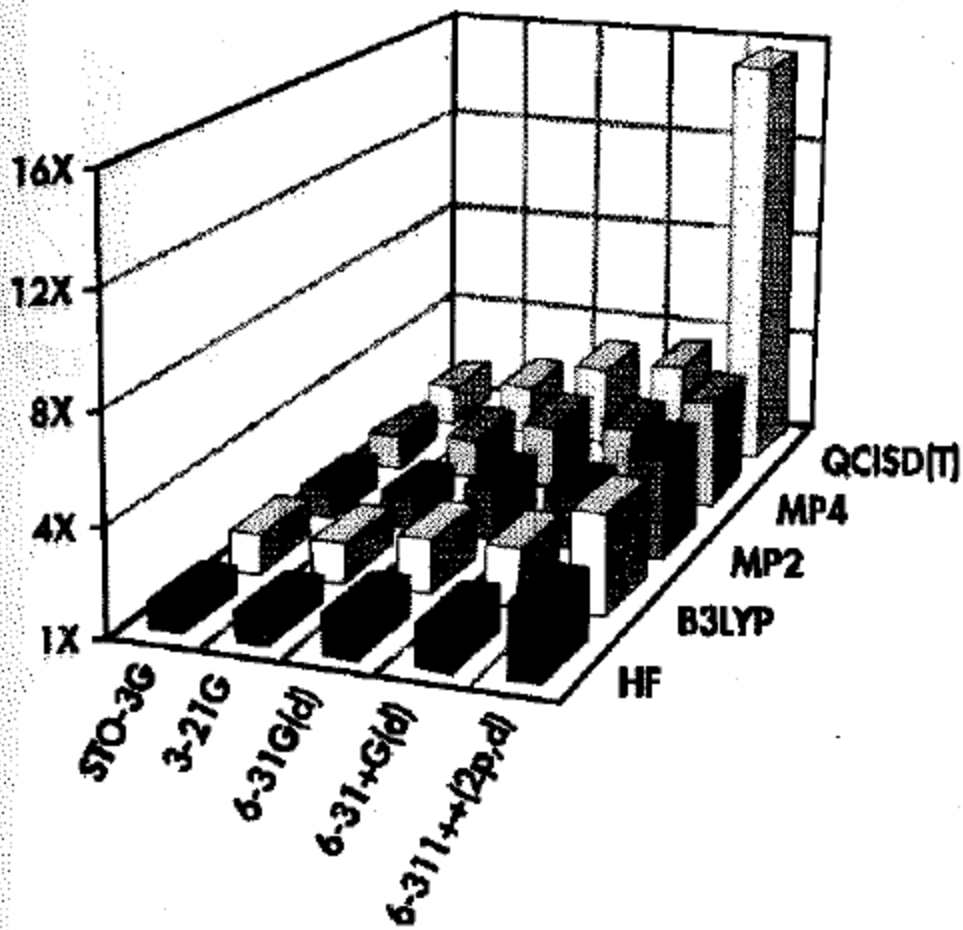
<i>Basis Set Type</i>	<i>Electron Correlation</i> →					...	Full CI
	HF	MP2	MP3	MP4	QCISD(T)		
Minimal						...	
Split-valence						...	
Polarized						...	
Diffuse						...	
High ang. momentum						...	
...
∞	HF Limit					...	Schrödinger Equation

Použitelnost metod

Model Chemistry	MAD [†] /Max. Error on G2 Molecule Set	Range of Applicability [# heavy atoms]	Relative Cost
AM1 // AM1	19.7/176.3	many hundreds	1
B3LYP/6-31G(d) // AM1	11.7/54.2	hundreds	2.5
B3LYP/6-31G(d) // HF/3-21G(d)	8.0/54.2	100	10
B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // HF/6-31G(d) [‡]	~3.2/~21.2	50-75	40-50
B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // B3LYP/6-31G(d)	2.7/12.5	50	50-100
CBS-4	2.0/7.0	25	80-100
CBS-Q	1.0/3.8	10	400-800
CBS-APNO	0.5/1.5	5	>5000

[†] Mean absolute deviation.

[‡] Larger, floppy molecules might need to be optimized with a smaller basis set.



CBS metody

Components of CBS Methods

Energy Component	CBS-4	CBS-Q
Optimized geometry	HF/3-21G(d)	MP2/6-31G(d)
ZPE (scale factor)	HF/3-21G(d) (0.91671)	HF/6-31G† (0.91844)
SCF energy	HF/6-311+G(3d2f,2df,p)	HF/6-311+G(3d2f,2df,2p)
2nd order correlation	MP2/6-31+G†	MP2/6-311+G(3d2f,2df,2p)
CBS extrapolation	≥5 configurations	≥10 configurations
Higher order correlation	MP4(SDQ)/6-31G	MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),d,f) QCISD(T)/6-31+G†
Additional empirical corrections	1 and 2-electron higher-order corrections (size-consistent), spin contamination	2-electron higher-order correction (size-consistent), spin contamination, core correlation for sodium

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

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

Metoda vs. Model

Selecting a proper model/method:

Compromise between model size and method reliability

