

## Přehled Ab Initio a semiempirických metod

Pokud se vám bude zdát, že je v tom nějaký blud, tak tam asi je. Budu rád, když mě na něj upozorníte.

### Ab initio metody

-,od počátku, z prvotních principů“, tzn. nepoužívají se žádné empirické konstanty kromě  $h$ ,  $c$ ,  $e$  atd...

-náročné na výpočetní čas

#### Hartreeho metoda

(**kryje se s otázkou Hartree a Hartree-Fock** od Katky, zdroj nás obou je Skálova Kvantová teorie molekul, str. 93)

Při řešení Schrödingerovy rovnice provedeme **separaci pohybu jader a elektronů** (**adiabatická**, případně v dalším kroku **Born-Oppenheimerova** aproximace), takže dostaneme rovnici pro elektrony (v atomových jednotkách):

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \Psi = E \Psi$$

První suma je hybnost elektronů, druhá suma je vzájemné coulombické odpuzování elektronů, třetí suma je coulombický potenciál jader.

Ačkoli je to **jednoduchá schrödingerova rovnice bez relativistických oprav, L.S interakce, spinů...**, nelze ji vyřešit přesně. Hartreeho metoda je jedna ze (základních a nepřesných) možností, jak ji řešit přibližně.

Spočívá v tom, že si představíme, že **každý elektron nechť se pohybuje v efektivním potenciálu tvořeném ostatními elektrony**. Tím se zbavíme jejich složitých interakcí, **vlnové funkce jednotlivých elektronů se nám separují** a můžeme je napsat jako součin

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N)$$

(i když zatím nevím, co je  $\psi_{1\dots N}$  - to právě hledám).

Náš ansatz však ani **nerespektuje antisymetrii** vlnové funkce (elektrony jsou nerozlišitelné fermiony), takže je to dost hrubá aproximace – **nebere například v úvahu výměnnou interakci elektronů**.

Zavedeme-li

$$H^{core}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

můžeme výraz pro celkovou energii napsat jako

$$E = \int \Psi^* \sum_i H^{core}(\mathbf{r}_i) \Psi d\tau + \frac{1}{2} \int \Psi^* \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \Psi d\tau$$

Díky předpokladu o separaci vlnových funkcí jednotlivých elektronů můžeme druhý člen přepsat jako

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

kde se v integrandu vyskytují pouze jednoelektronové vlnové funkce těch elektronů, jejichž vzdálenost v daném členu sumy udává  $r_{12}$ .

Hartreeho rovnice teď odvodíme z podmínky

$$\delta \left[ E - \sum_i \varepsilon_i \left( \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0$$

která vyjadřuje, že hledáme  $\psi$ , která minimalizuje funkcional  $E$  za současného splnění vazebné podmínky normalizace na jedničku. Epsilon jsou nově zavedené parametry – Lagrangovy multiplikátory.

Přeskočíme matematické abrakadabra a přejdeme rovou k výsledku:

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right) \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, \dots, N$$

To jsou Hartreeho rovnice. Řeší se iterativně: dosadím nějaký odhad za  $\psi_i$  do integrálu na levé straně, tím se z integrálu stane číslo, vzniklou rovnici vyřeším, naleznou  $\psi_i$  a celý proces opakuju až do okamžiku, kdy se dvě po sobě nalezené  $\psi$  liší dostatečně málo.

Pozn. Otázka konvergence toho iterativního procesu je podle toho, co se mi podařilo zjistit, ošemetná. V článku z 2011 se píše (o HF rovnicích, ale Hartreeho budou asi podobné): „Attempts to justify these algorithms mathematically have been made, notably by Cancès and Le Bris in 2000, but, to our knowledge, no complete convergence proof has been published. In this paper, we prove the convergence of a natural gradient algorithm, using a gradient inequality for analytic functionals...“ Zdá se tedy, že matematické odůvodnění poněkud pokulhává za praktickým používáním, vzhledem k tomu, že metoda byla vynalezena v roce 1927 :-)

### Hartree-Fockova metoda

(kryje se s otázkou Hartree a Hartree-Fock od Katky, zdroj nás obou je Skálava Kvantová teorie molekul)

Narozdíl od Hartreeho metody používá ansatz

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \varepsilon_P P \{ \psi_1(\mathbf{r}_1) \chi_1(\sigma_{z1}) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N) \chi_N(\sigma_{zN}) \} \quad (1)$$

kde prostorová část vlnových funkcí lze napsat v podobě Slaterova determinantu (tím je antisymetrie vlnové funkce zajištěna automaticky), a každá  $\psi_i$  je ještě přenásobena spinovou složkou

$$\chi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ pro } \sigma_{zi} = \hbar/2$$

$$\chi = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ pro } \sigma_{zi} = -\hbar/2$$

Tyto spinové složky většinou známe ze spektroskopických dat, proto je můžeme považovat za „dané zvenku“.

Dosadíme-li tento tvar vlnové funkce do výrazu pro energii

$$E = \int \Psi^* \sum_i H^{core}(\mathbf{r}_i) \Psi d\tau + \frac{1}{2} \int \Psi^* \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \Psi d\tau$$

z prvního členu nám zůstane  $\sum H_{ii}$  (odvození viz Skála, str. 100), kdežto druhý člen vede na tzv. **Coulombovský integrál**

$$\int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J_{ij}$$

a **výměnný integrál**

$$K_{ij} = \int \int \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Celková energie je pak rovna

$$E = \sum_i H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij})$$

přičemž člen

$$\delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz})$$

pochází z násobení spinových složek. Všimněme si, že **skrze výměnnou interakci si spolu povídají jen elektrony se stejným spinem** (nevím, jestli to platí obecně, spíš bych řekl, že to je jenom důsledek toho, v jakém tvaru jsme se v téhle metodě rozhodli hledat vlnovou funkci).

Stejně jako u Hartreeho rovnic zformulujeme **variační podmínku**

$$\delta \left[ E - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left( \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \chi_i^+(\sigma_{zi}) \psi_j(\mathbf{r}) \chi_j(\sigma_{zj}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right] = 0$$

což nakonec vede na **Hartree-Fockovy rovnice**

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \Delta_1 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \psi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_{j(\neq i)} \left[ \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1) - \right. \\ \left. - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1) \right] \\ = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (14.9)$$

**Oproti Hartreeho rovnicím** je tu navíc poslední, tzv. **výměnný člen** popisující výměnnou interakci elektronů.

V průběhu odvození jsme odstranili nejednoznačnost jednoelektronových funkcí (řádky a sloupce determinantu lze kombinovat, aniž by se změnila jeho hodnota) tím, že jsme vybrali jedno konkrétní řešení tak, aby se matice  $\epsilon_{ij}$  která vyjde na pravé straně diagonalizovala a přešla na  $\epsilon_i$  v 14.9, což pak má význam jednoelektronových energií (podrobně Skála, KTM, str. 103). Shrnutí: **počáteční ansatz určuje  $\psi$ , ale ne  $\psi_i$ , v těch je volnost. Zjednoduční se až provedením transformace, která diagonalizuje matici  $\epsilon_{ij}$ .**

**Celkovou energii** pak můžeme vyjádřit pomocí jednoelektronových energií a coulombovského a výměnného integrálu

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij} - \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) K_{ij})$$

Pozn. 1:  $\varepsilon_i$  jsou obvykle dobrou aproximací jednoelektronových energií, ale přísně vzato jsou to vlastní čísla celkového operátoru na levé straně 14.9 (jmenuje se **Fockův**), ale **nejsou to integrály pohybu**, protože Fockův operátor nekomutuje s Hamiltoniánem. Jsou to jen pomocné veličiny.

Pozn. 2: **To, že bereme  $\psi$  jako Slaterův determinant, je samozřejmě aproximace.** Podle takové vlnové funkce (kde je pohyb jednotlivých elektronů separován) **není pohyb elektronů navzájem coulombovsky korelován** (přestože ve výchozím hamiltoniánu je člen jejich vzájemného odpuzování), **je korelován pouze spinově** (tzv. **statická korelace** – 2 elektrony se stejným spinem nemůžou být ve stejném místě). Rozdíl, o nějž je hodnota energie získaná HF metodou vyšší než reálná hodnota, se nazývá **korelační energie**. Často není zanedbatelná (hlavně u větších atomů, které mají hodně elektronů); jejím výpočtem se budeme zabývat později.

### Roothanova metoda

Hlavní (snad jediná) myšlenka spočívá v rozvoji

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

přičemž  $\phi$  jsou prvky nějaké zvolené báze atomových orbitalů. Zmiňme 2 možnosti výběru:

1) **Slaterovské orbitaly**: podle Wiki jako úhlovou část funkcí  $\phi$  použijeme kulové funkce vodíkového atomu a jako **radiální část** použijeme **Slaterovy funkce**

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

kde  $n$  je hlavní kvantové číslo a  $\zeta$  jsou konstanty související s nábojem na jádrech.

Radiální funkce tak **nejsou ortogonální**, ale zase se s nimi rychleji počítá.

Skála místo použití funkcí rozdělených na úhlovou a radiální část používá funkce, kde figuruje  $r$  a kartézské souřadnice. Na netu jsem našel, že výpočet je pak méně náročný, ale nějak nevidím, proč tím při daném počtu bázevých funkcí nedostanu mnohem horší výsledek.

2) **Gaussovské orbitaly**: také zde máme stejné dvě možnosti (kulové funkce versus kartézské souřadnice), jen jako radiální část použijeme

$$\exp(-\alpha r^2)$$

což sice realitu vystihuje špatně, ale dobře se s tím počítá (součin gausiánů je gausián).

Nyní odvození samotných rovnic:

Zavedeme **matici hustoty** vztahem

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

Lze ukázat, že diagonální členy matice hustoty obsahují informaci o náboji na jednotlivých atomech, kdežto nediagonální členy obsahují informaci o vazbách (Skála, KTM, str. 116)

Dále označíme **dvouelektronový integrál**

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{\nu}(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_2)\phi_{\sigma}(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

(přičemž funkce  $\phi$  jsou obecně lokalizované na různých atomech! – proto mohou být dvouelektronové integrály **jedno- až čtyřcentrové**) a

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r})H^{core}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Pak celkovou energii lze napsat jako

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

a **Roothanovy rovnice**

$$\sum_{\nu} \{H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu)]\}c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu}c_{\nu i}$$

kde

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

je **překryvová matice** (prvky jsou překryvové integrály).

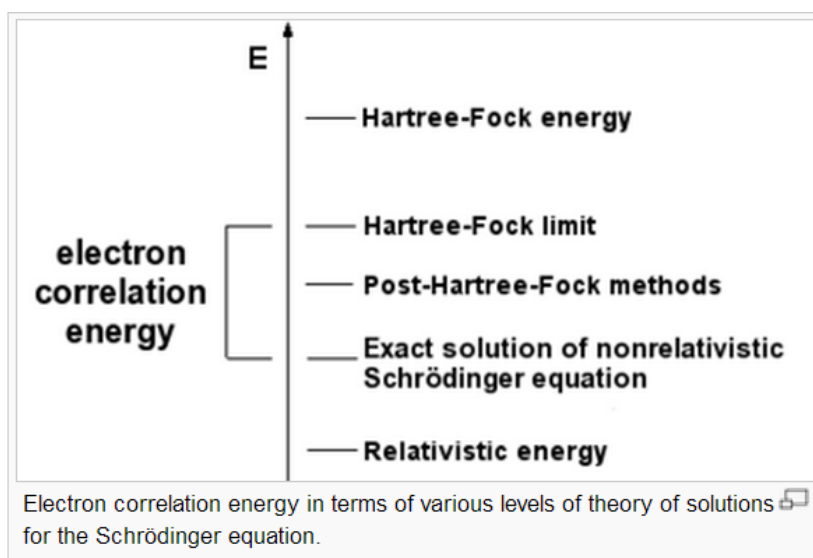
Po označení levé strany jako **F (Fockova matice)** můžeme psát stručně

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu})c_{\nu i} = 0$$

což je rovnice zobecněného vlastního problému. **Matice F** však závisí na koeficientech **c** (podobně jako Hartree-Fockovy rovnice závisí na  $\psi_i$ ), proto je potřeba **iterovat**.

Pozn.: **Toto se týká elektronových systémů s celkovým spinem rovným nule** (všechny elektrony jsou spárované). Říkáme, že takový systém má **uzavřené sloupky**. Když jsou v systému nespárované elektrony, prostorové části jednoelektronových vlnových funkcí pro spin nahoru a dolů se v reálu obecně liší a je třeba postupovat o něco složitěji, ale tohle má být přehled, tak to zde přeskočíme (kapitola 15, 18, 19 ve Skálově KTM).

## Metody výpočtu korelační energie



„Hartree-Fock limit“ je energie, kterou bychom dostali, kdybychom použili úplnou bázi atomových orbitalů.

Při **popisu dynamické korelace** elektronů jde o hledání funkce  $f$  ve vztahu

$$\psi = \psi_{HF} f(r_{12})$$

ale pokoušet se o to přímo je nepraktické. Následuje popis některých alternativ.

### Metoda konfigurační interakce (CI)

Narozdíl HF rovnic **hledám vlnovou funkci** ne ve tvaru jednoho Slaterova determinantu, ale **ve tvaru lineární kombinace (teoreticky) nekonečného množství Slaterových determinantů**, v nichž postupně přibývá monoelektronových funkcí různé vysoko excitovaných stavů:

$$\psi = c_0 \phi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \phi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} + \dots, \quad (24.2)$$

kde  $\phi_0$  je Slaterův determinant pro základní stav systému. Slaterovy determinanty  $\phi_i^a$  jsou monoexcitované konfigurace, kde indexy  $i$  a  $a$  označují, že jednočásticový stav  $i$  obsazený ve  $\phi_0$  je v monoexcitované konfiguraci nahrazen neobsazeným stavem  $a$  získaným z výpočtu základního stavu  $\phi_0$ . Analogické je i označení biexcitovaných konfigurací  $\phi_{ij}^{ab}$  i dalších. Rozvojové koeficienty  $c_0, c_i^a, c_{ij}^{ab}, \dots$  se určují obvyklým Ritzovým variačním postupem vedoucím na vlastní problém typu

$$\sum_n H_{mn} c_n = E \sum_n S_{mn} c_n.$$

Protože CI je variační metoda, **dává vždy horní odhad reálné hodnoty**, což je výhoda. Z důvodů výpočetní kapacity se v 24.2 často berou jen první tři členy, ale nevýhodou je, že s rostoucí velikostí systému pak dává metoda menší a menší podíl reálné korelační energie („**nesprávná závislost na velikosti systému**“). Pak je třeba brát v 24.2 víc členů.

(Čemu nerozumím: ať smíchám kolik chci Slaterových determinantů poskládaných ze součinů různých jednoelektronových funkcí, nedostanu přece nikdy funkci typu  $\psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_{12})$ , nýbrž vždycky funkci, v níž jsou proměnné separované !?)

### Metoda vázaných klastrů (Coupled clusters, CC)

K vývoji této metody významně **přispěl český fyzik Čížek** (kdyby náhodou chtěli testovat naši uvědomělost :-). Je to dnes jedna z nejpoužívanějších metod kvantové chemie zahrnujících korelační energii.

Základní rovnicí v metodě CC je vztah

$$\psi = e^T \phi_0, \quad (24.3)$$

kde  $\psi$  je přesná nerelativistická elektronová vlnová funkce základního stavu,  $\phi_0$  je normalizovaná Hartreeho-Fockova vlnová funkce a  $T$  je tzv. *klastrový operátor*

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_N,$$

kde  $N$  je počet elektronů.

Jednočásticový operátor  $T_1$  a dvoučásticový operátor  $T_2$  jsou definovány vztahy

$$T_1 \phi_0 = \sum_{a=N+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N t_i^a \phi_i^a \quad (24.4)$$

a

$$T_2 \phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=N+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^{N-1} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab}, \quad (24.5)$$

kde  $\phi_i^a$  je monoexcitovaný Slaterův determinant, v němž je původně obsazený jednoelektronový spinorbital  $\psi_i$  nahrazen neobsazeným (virtuálním) spinorbitalem  $\psi_a$  a  $t_i^a$  je numerický koeficient odpovídající rozvoji z metody CI a jeho hodnota je dána vztahem (24.3).

Operátor  $T_1$  převádí vlnovou funkci základního stavu  $\phi_0$  na lineární kombinaci všech možných monoexcitovaných Slaterových determinantů, podobně  $T_2$  a  $T_3 \dots T_N$  na bi-, tri- atd. **Cílem** výpočtu je najít koeficienty  $t$  (tzv. **amplitudy**).

Obvykle se dělají **2 aproximace**:

- 1) používáme konečnou bázi atomových orbitalů
- 2) místo  $T$  bereme jen  $T_2$  ( $T_1$  je malé kvůli **Brillouinově větě** – viz Brillouin's theorem na Wiki)

Energie systému je pak

$$\langle \phi_0 | H | e^{T_2} \phi_0 \rangle = E_{CCD}$$

**T<sub>2</sub> pak rozvineme Taylorovou řadou** (1+T<sub>2</sub>+T<sub>2</sub><sup>2</sup>/2...), dosadíme do Schrödingerovy rovnice a po úpravách vyjde

$$\sum_{s=1}^m a_{rs} x_s + \sum_{t=2}^m \sum_{s=1}^{t-1} b_{rst} x_s x_t + c_r, \quad r = 1, 2, \dots, m,$$

což je **sada nelineárních rovnic pro amplitudy t** (v rovnici označené jako x), m je jejich počet a a,b,c jsou konstanty. Soustava se řeší **iterativně**. Ze získaných t pak určíme vlnovou funkci a energii.

**CC metoda není variační** => získané hodnoty energie kolem skutečné hodnoty skáčou, **neblíží se shora**.

### Møller-Plessetova metoda

**Korelační energii** započítáme tím, že do HF hamiltoniánu **přidáme poruchový člen W**:

$$H = H_0 + W$$

kde

$$H_0 = \sum_i (h_i + v_i) - \langle \psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle$$

kde

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|}$$

a

$$v_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_{j(\neq i)} \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \frac{\psi_j(\mathbf{r}_i)}{\psi_i(\mathbf{r}_i)} \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

a

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v_i + \langle \psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle$$

**Vlastně** to znamená, že **jen šikovně přičteme nulu** k základnímu hamiltoniánu systému tak, abychom dostali HF-hamiltonián a něco malého.

**Nenulovou opravu energie dostaneme až v druhém řádu**



$$\Delta E^{(2)} = \sum_{n(\neq 0)} \frac{|\langle \psi_0 | W | \psi_n \rangle|^2}{E_0 - E_n}$$

kde  $E_n$  a  $\psi_n$  označuje energii a vlnovou funkci excitovaných HF stavů.

-tato oprava k energii je **vždy záporná**.

-**přispívají jen biexcitované konfigurace**, tzn. takové  $\psi_n$ , v nichž právě dvě monoelektronové vlnové funkce odpovídají libovolně vysoko excitovaným stavům těchto elektronů (Skála, KTM, str. 171).

### Semiempirické metody

-aproximují Schrödingerovu rovnici a **zahrnují experimentální parametry**

-**rychlejší**, nutné použít pro větší molekuly

-nižší počet uvažovaných atomových orbitalů (uvažujeme **bazí pouze pro valenční elektrony**)

-**zanedbávají** typicky **některé dvouelektronové integrály** (čím vícecentrové jsou, tím jsou menší)

-při jejich zavádění provedené **aproximace nesmí narušit symetrii problému** a výsledky musí být invariantní vůči poloze a orientaci souřadnicového systému (což může nastat např. neopatrným zanedbáním některých integrálů)

#### CNDO (Complete neglect of differential overlap)

Jak napovídá název, **zanedbává se** v této metodě **překryv bazových funkcí**, takže v Roothanových rovnicích pokládáme

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

a dále předpokládáme **zanedbatelnost většiny dvouelektronových integrálů**

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\lambda)$$

(pokud to dobře chápu, tak tím zanedbávám nejen překryv funkcí, které jsou lokalizované na různých atomech, ale i překryv různých funkcí stejného atomu, i když slateriány ani gaussiány nejsou ortogonální... právě v tomhle je přesnější příští metoda, INDO)

„Pokud by však na pravé straně této rovnice zůstal maticový element  $(\mu\mu|\lambda\lambda)$ , narušila by se invariantnost výsledků vůči lokálním transformacím souřadnic na atomech. Proto **zavedeme integrál  $\gamma$  závisející jen na charakteru atomů A a B**“ (charakterem se nemyslí vlastnosti, ale prostě které atomy to jsou):

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB}, \mu \in A, \lambda \in B$$

Té invarianci moc nerozumím, ale ten výraz podle mě říká, že integrálům lišícím se jen konkrétními funkcemi  $\mu$  a  $\lambda$ , které však jsou lokalizované na stejné dvojici atomů, přiřadíme stejnou hodnotu.

Fockova matice  $F$  pro uzavřené slupky tedy nabývá tvaru

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_B P_{BB} \gamma_{AB} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA}, \mu \in A,$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \mu \in A, \nu \in B, A \neq B.$$

Symbol  $P_{BB}$  zde označuje veličinu, kterou lze interpretovat jako počet valenčních elektronů na atomu  $B$

$$P_{BB} = \sum_{\lambda \in B} P_{\lambda\lambda}.$$

a hamiltonián je

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu|V_B|\mu), \mu \in A,$$

kde

$$U_{\mu\mu} = (\mu| -\frac{1}{2}\Delta - V_A|\mu)$$

je veličina charakteristická pro jednotlivé atomy. Pro nediagonální elementy platí podobné vztahy

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu|V_B|\nu), \mu, \nu \in A,$$

( $V_b$  jsou jednotlivé coulombické potenciály).

Protože provádíme „neglect of differential overlaps“, platí

$$(\mu|V_B|\nu) = 0, \mu, \nu \in A, \mu \neq \nu.$$

Podmínka invariantnosti vůči lokálním transformacím souřadnic pak vede k předpokladu

$$(\mu|V_B|\mu) = V_{AB}, \mu \in A,$$

kde  $V_{AB}$  je střední interakce libovolného valenčního elektronu na atomu  $A$  s jádrem  $B$ . Dostaneme tak

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} V_{AB}, \mu \in A,$$

$$H_{\mu\nu} = 0, \mu, \nu \in A, \mu \neq \nu.$$

(v tom prvním vztahu má být podle mě  $H_{\mu\mu}$ , nikoli  $H_{\mu\nu}$ )  
a elementy

$$H_{\mu\nu}, \mu \in A, \nu \in B, A \neq B$$

(tzv. **rezonanční integrál**) bereme ve tvaru

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$$

(tady **najednou nepředpokládáme, že S je jednotková matice jako na začátku**. Její maticové členy jsou zde parametry, které se musí dodat zvenku).

Konečně dostáváme Fockovu matici (opět jen pro uzavřené slupky)

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}), \mu \in A,$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \mu \neq \nu, \mu \in A, \nu \in B.$$

a energie je součet jednoatomových a dvouatomových členů

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} Z_A Z_B / R_{AB}.$$

**Hodnoty  $S_{\mu\nu}$ ,  $U_{\mu\mu}$ ,  $\gamma_{AB}$ ,  $V_{AB}$ ,  $\beta_{AB}$  jsou parametry, které je nutné dodat zvenku.** Proto je také tato metoda semiempirická.

Protože mám v tom CNDO určité nejasnosti, dal jsem na konec souboru přímo ty stránky ze Skály, abyste to mohli porovnat s originálem.

#### INDO (Intermediate neglect of differential overlap)

Zpřesnění CNDO, které spočívá v tom, že uvažuju překryvy funkcí lokalizovaných na stejných atomech ve dvouelektronových integrálech

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\lambda\sigma), \mu, \nu, \lambda, \sigma \in A$$

(nezanedbávám tedy žádné „jednocentrové“)

#### NDDO (Neglect of diatomic differential overlap)

Zanedbávají se pouze integrály obsahující součin typu

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})$$

kde činitelé jsou atomové orbitály lokalizované na různých atomech. Ostatní dvouelektronové integrály se počítají přesně.

Oproti INDO tak bereme navíc např. dvouelektronové integrály  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  kde první dvě funkce  $\mu, \nu$  jsou různé, ale obě ze stejného atomu („A“), a druhé dvě funkce  $\lambda, \sigma$  jsou různé, ale obě z atomu „B“.

### RCNDO (Rydberg-CNDO)

Je to CNDO uzpůsobená k popisu problémů, při nichž dochází k excitaci na vyšší elektronové hladiny (především Rydbergovy přechody). Počítá s širší bází (je potřeba mít v ní i funkce popisující vyšší orbitály, do nichž bude elektron přeskakovat). Také platí, že parametry  $\gamma_{AB}$  a  $V_{AB}$  závisí na kvantovém čísle odpovídajících orbitalů.

### MINDO (modified INDO)

Několik rozdílů oproti INDO:

- exponenty valenčních slaterovských funkcí nejsou počítány podle jednoduchých pravidel jako v INDO (a CNDO), ale fitovány numericky
- dvoucentrové integrály  $\gamma_{AB}$  se počítají podle přibližného vzorce z hodnot  $\gamma_{AA}$  a  $\gamma_{BB}$
- také  $\beta_{AB}$  se počítá jinak
- repulzní coulombovská energie jader se nepočítá z coulombova zákona, ale podle modifikovaného vzorce s dalšími empirickými parametry

## 21.2 Metoda CNDO

Název metody CNDO je zkratkou anglického názvu complete neglect of differential overlap neboli úplné zanedbání diferenciálního překryvu. V této metodě se všechny integrály obsahující součiny typu  $\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$  (tzv. *diferenciální překryv*) aproximují nebo zanedbávají. Používá se valenční báze tvořená Slaterovými funkcemi [1]-[2].

V této metodě předpokládáme jednotkovou překryvovou matici v Roothaanových rovnicích

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (21.1)$$

a zanedbatelnost většiny dvouelektronových integrálů

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\lambda).$$

Pokud by však na pravé straně této rovnice zůstal maticový element  $(\mu\mu|\lambda\lambda)$ , narušila by se invariantnost výsledků vůči lokálním transformacím souřadnic na atomech. Proto zavedeme integrál  $\gamma_{AB}$  závisející jen na charakteru atomů  $A$  a  $B$

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB}, \mu \in A, \lambda \in B.$$

Fockova matice  $F$  pro uzavřené slupky tedy nabývá tvaru

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_B P_{BB}\gamma_{AB} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{AA}, \mu \in A,$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \mu \in A, \nu \in B, A \neq B.$$

Symbol  $P_{BB}$  zde označuje veličinu, kterou lze interpretovat jako počet valenčních elektronů na atomu  $B$

$$P_{BB} = \sum_{\lambda \in B} P_{\lambda\lambda}.$$

Nyní je třeba udělat analogické aproximace pro maticové elementy  $H_{\mu\nu}$  operátoru

$$H^{core} = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_B V_B,$$

kde

$$V_B = Z_B/r_B.$$

Zřejmě platí

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu|V_B|\mu), \mu \in A,$$

kde

$$U_{\mu\mu} = (\mu| -\frac{1}{2}\Delta - V_A|\mu)$$

je veličina charakteristická pro jednotlivé atomy. Pro nediagonální elementy platí podobné vztahy

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B(\neq A)} (\mu|V_B|\nu), \mu, \nu \in A,$$

kde v  $U_{\mu\nu}$  je opět použita lokální část  $H^{core}$  vztahující se k atomu  $A$ . Je-li báze typu  $s, p, d, \dots$ , platí díky symetrii  $U_{\mu\nu} = 0$ .Maticové elementy  $(\mu|V_B|\nu)$  budeme počítat přibližným způsobem konzistentním s výpočtem dvouelektronových integrálů. Díky předpokladu o nulovosti integrálů obsahujících diferenciální překryv  $\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$  předpokládáme

$$(\mu|V_B|\nu) = 0, \mu, \nu \in A, \mu \neq \nu.$$

Podmínka invariance vůči lokálním transformacím souřadnic pak vede k předpokladu

$$(\mu|V_B|\mu) = V_{AB}, \mu \in A,$$

kde  $V_{AB}$  je střední interakce libovolného valenčního elektronu na atomu  $A$  s jádrem  $B$ . Výsledkem těchto aproximací je

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B(\neq A)} V_{AB}, \mu \in A,$$

$$H_{\mu\nu} = 0, \mu, \nu \in A, \mu \neq \nu.$$

Zbývající maticové elementy  $H_{\mu\nu}$ ,  $\mu \in A, \nu \in B, A \neq B$  vypočítáme následujícím způsobem.  $H_{\mu\nu}$  si zapíšeme ve tvaru

$$H_{\mu\nu} = (\mu| -\frac{1}{2}\Delta - V_A - V_B|\nu) - \sum_{C(\neq A, B)} (\mu|V_C|\nu).$$

Třicentrové integrály v sumaci přes třetí atomy  $C$  zanedbáme v analo-  
gii se zanedbáváním třicentrových dvouelektronových integrálů. Maticový element  $H_{\mu\nu}$  pak závisí jen na  $A, B$ . Tento tzv. rezonanční integrál se v metodě CNDO bere úměrný překryvu příslušných atomových orbitálů

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu},$$

kde  $\beta_{AB}^0$  závisí pouze na charakteru atomů  $A$  a  $B$ .<sup>1</sup> Tento předpoklad splňuje podmínky invariance vůči lokálním transformacím souřadných systémů.Výsledkem jsou následující rovnice pro výpočet matice  $F$  pro uzavené slupky

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}), \mu \in A,$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB}, \mu \neq \nu, \mu \in A, \nu \in B.$$

Poslední výraz platí i pro  $A = B$ . Odpovídající celková energie je rovna

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} Z_A Z_B / R_{AB}.$$

V rámci metody CNDO lze celkovou energii napsat jako součet jedno-  
a dvoatomových příspěvků

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB},$$

kde jednotlivé členy  $E_A$  a  $E_{AB}$  nebudeme vypisovat. U metod složitějších takový rozklad není možný.<sup>1</sup> Zde se, na rozdíl od matice  $S$  v Roothaanových rovnicích nepředpokládá platnost rovnice (21.1).

Pro otevřené slupky dostáváme analogicky

$$\psi_i^\alpha = \sum_\mu c_{\mu i}^\alpha \phi_{\mu i}$$

$$\psi_i^\beta = \sum_\mu c_{\mu i}^\beta \phi_{\mu i}$$

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

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

Celková matice hustoty a spinová matice hustoty jsou rovny

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta,$$

$$\rho_{\mu\nu}^{\text{spin}} = P_{\mu\nu}^\alpha - P_{\mu\nu}^\beta.$$

Fockova matice pro spin  $\alpha$  je rovna

$$F_{\mu\mu}^\alpha = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - P_{\mu\mu}^\alpha) \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_B \gamma_{AB} - V_{AB}),$$

$$F_{\mu\nu}^\alpha = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^\alpha \gamma_{AA}, \mu \neq \nu.$$

Výraz pro  $F_{\mu\nu}^\beta$  je analogický. Celková energie je rovna

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} [P_{\mu\nu}^\alpha (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^\alpha) + P_{\mu\nu}^\beta (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^\beta)] + \sum_{A < B} Z_A Z_B / R_{AB}.$$

Také tento výraz lze napsat jako součet jedno- a dvouatomových příspěvků.

K provedení výpočtu metodou CNDO je třeba zadat hodnoty veličin  $S_{\mu\nu}$ ,  $U_{\mu\mu}$ ,  $\gamma_{AB}$ ,  $V_{AB}$  a  $\beta_{AB}^0$ . Podle toho, jak určíme tyto veličiny, rozeznáváme různé *parametrizace* této metody. Označení parametrizace se u semiempirických metod uvádí za názvem metody, např. CNDO/2. Parametrizaci semiempirických metod je celá řada, uvedeme zde stručně jen metodu CNDO/2. Ostatní verze jako např.

CNDO/BW (Boyd-Whitehead), CNDO/S (spektroskopická verze) a.j. lze nalézt v literatuře [2-6].

Překryvové integrály  $S_{\mu\nu}$  lze pro Slaterovy funkce vypočítat analyticky. Maticové elementy  $U_{\mu\mu}$  se určují z experimentálních hodnot atomárních ionizačních potenciálů  $I_\mu$  a afinit  $A_\mu$

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) - (Z_A - \frac{1}{2})\gamma_{AA}.$$

Integrály  $\gamma_{AB}$  se počítají numericky s pomocí s funkcí umístěných na atomech  $A$  a  $B$

$$\gamma_{AB} = \int s_A^2(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} s_B^2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Veličiny  $V_{AB}$  se určují podle přibližného vztahu

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB},$$

ve kterém je původně bodový náboj jádra  $B$  nahrazen rozdělením náboje  $s_B^2(\mathbf{r}_2)$ . Konečně,  $\beta_{AB}^0$  se počítají ze vztahu

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0),$$

kde atomární konstanty  $\beta_A^0$  jsou dány tabulkou.

Díky zanedbání jednocentrových výměnných integrálů ( $\mu\nu/\mu\nu$ ) metoda CNDO nepopisuje správně singlet-tripletní štěpení v elektronových spektrech. Z téhož důvodu nelze použít metodu CNDO ani k výpočtu spinové hustoty.

Přesnost metody CNDO/2 není velká. Chyby v určení délek vazeb se pohybují v 0,01 nm, chyby vazbových energií a ionizačních potenciálů jsou až 100 %. Jiné parametrizace dosahují lepší výsledků. Například, délky vazeb u metody CNDO/BW vycházejí s přesností cca 0,001 nm. Chyby vlnových délek při výpočtu optických přechodů metodou CNDO/S s následnou konfigurační interakcí jsou řádově jednotky nm.