Reakce na DÚ z minula (stále možno zaslat!) – korekce značení v přednášce:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + V_{\text{nn}} \qquad (11\text{-}20)$$

$$V_{\text{nn}} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^{N} \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}} \qquad (11\text{-}21)$$

C9930, 10. lekce, 5. 5. 2021

11-8 Báze v *ab initio* výpočtech

Literatura: John P. Löwe, Quantum Chemistry

11-8 Báze

Existují dvě důležitá kritéria vhodnosti bází (=sad bázových funkcí) pro *ab initio* výpočty:

1. Schopnost popsat vlnovou funkci natolik dobře, aby byly získány chemicky použitelné výsledky.

2. Rozumná přesnost výpočtů maticových elementů Fockova operátoru a překryvu v reálném čase.

Lowe, p. 353

Báze *Slater-type-orbital* (STO)

Následují

snímek 11	C9920_prednaska_6.pdf	C9920/PS2020
snímek 5	C9930_21_03_31.pdf	C9930/PS2021

- Vodíkové orbitaly jsou pro výpočty díky složité uzlové struktuře výpočetně nepraktické.

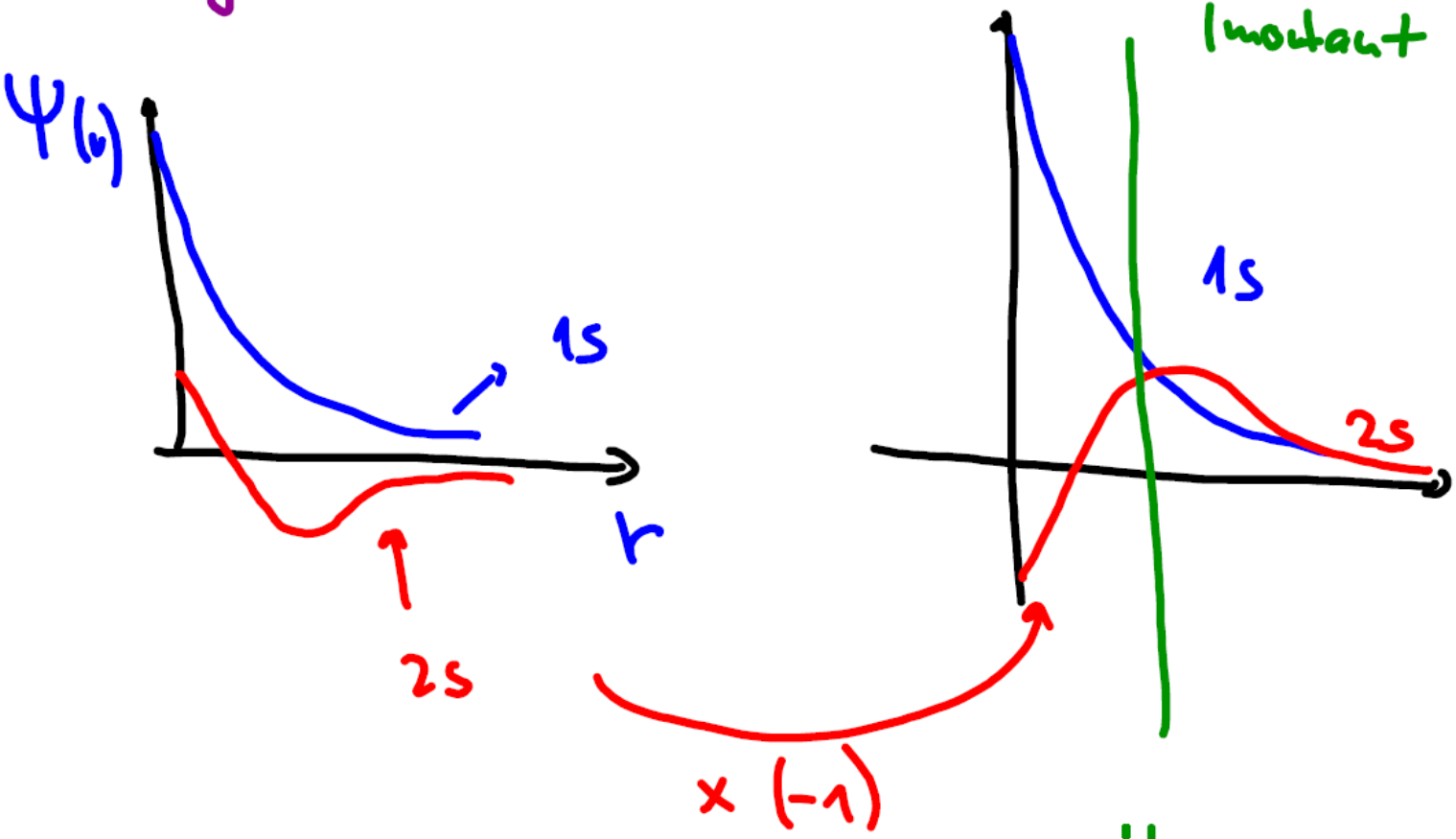
- Vhodnější je vyjádřit je jako lineární kombinace tzv. Slaterových orbitalů (při přesných výpočtech) nebo každý vodíkový orbital nahradit pouze jedním Slaterovým orbitalem (při přibližných výpočtech).

- Slaterovy orbitaly (zkráceně Slater Type Orbitals, STO) mají až na normovací konstantu radiálně závislou část

$$R(n, Z, s) = r^{(n-1)} \exp[-(Z - s)r/n] \qquad (5\text{-}57)$$

A stejnou úhlovou část jako vodíkové orbitaly. Jejich parametrem je tzv. stínící konstanta s (v jiných textech sigma), která se počítá pomocí stínících příspěvků jednotlivých elektronů daných tzv. Slaterovými pravidly. Ta jsme zmínili v kurzu Pokročilá fyzikální chemie a jejich princip připomeneme ve cvičeních.

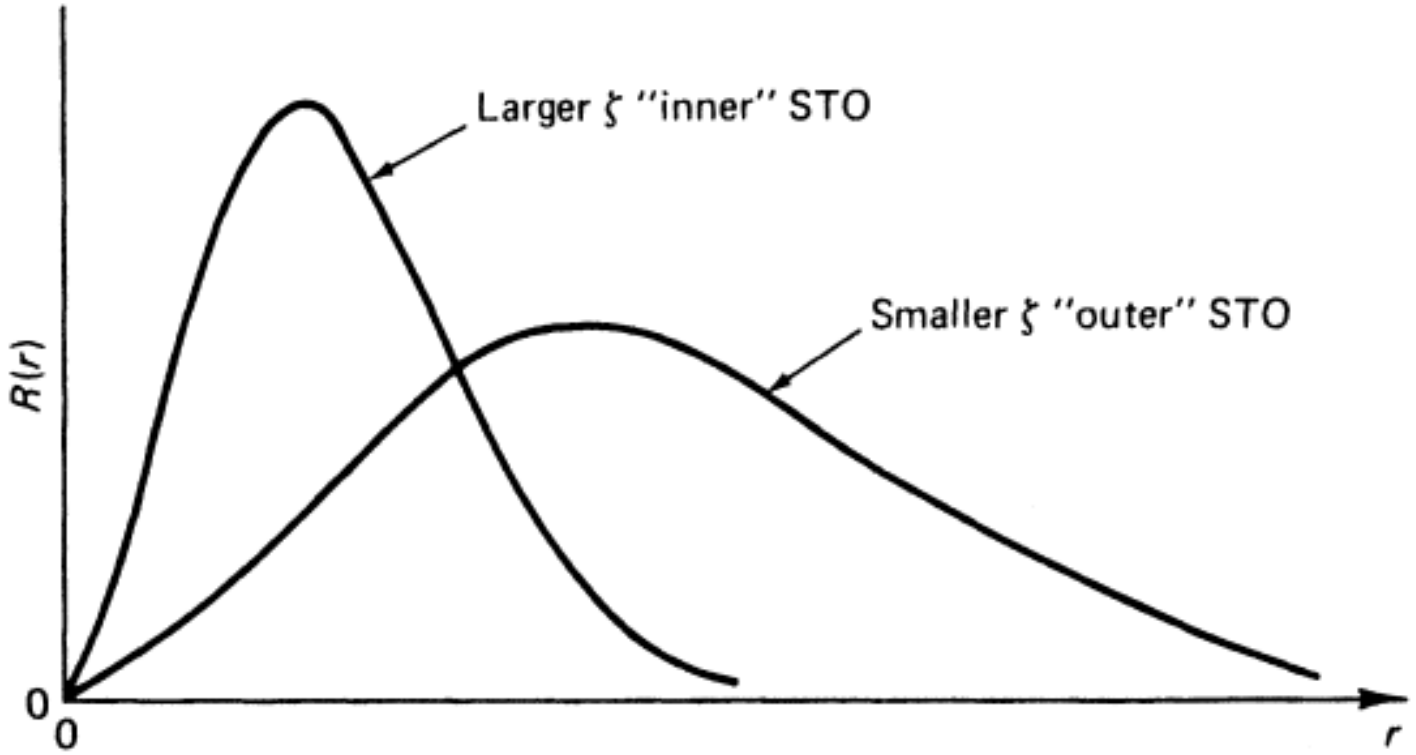
Orbitaly pro ionty typu H:



Nahrazíme tzv. Slaterovými orbitaly (STO), (Slater-type-orbitals)

K bázím „Double Zeta“, DZ

Obr. 11-1. Radiální funkce $R(r) = r\exp(-\zeta r)$ pro STO typu 2p.



Polarizace a polarizační funkce

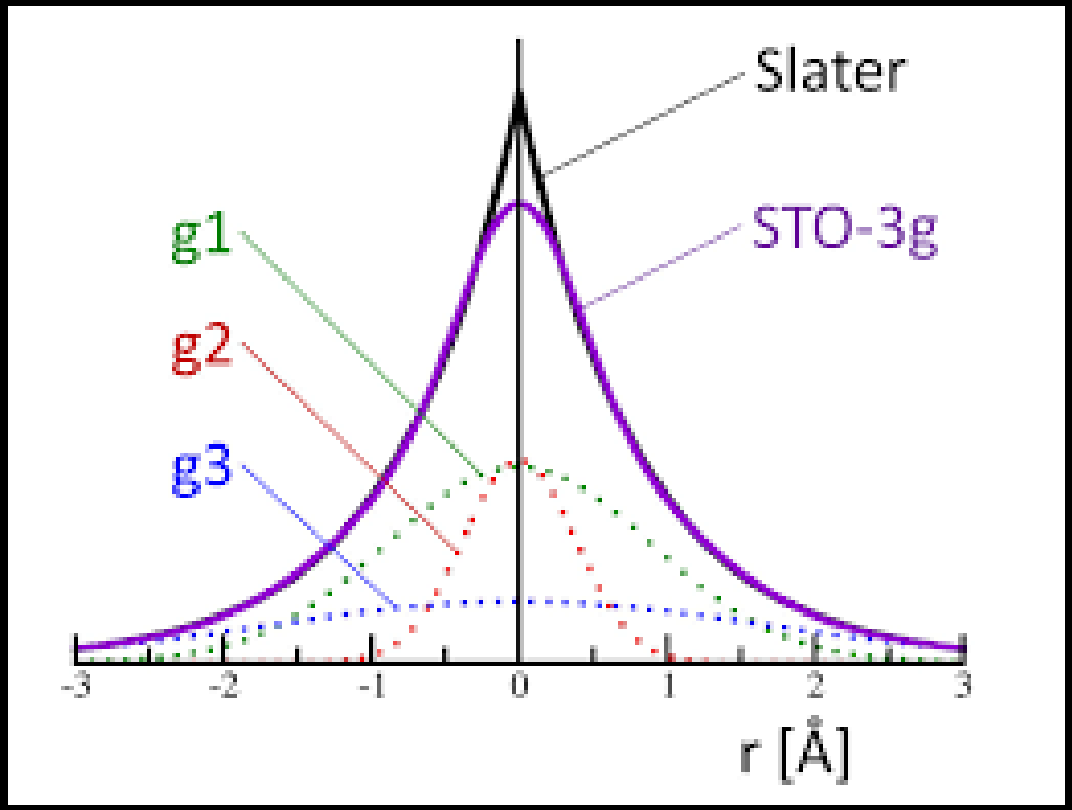
- Polarizace = obvyklé rozšíření báze o funkce s vyšším momentem hybnosti, než odpovídá valenčním AO. Těmto funkcím pak říkáme polarizační.

- Zahrnutím polarizačních funkcí může být náboj přesouván *do* nebo *z* vazebných oblastí novými způsoby.

- Typicky se jedná o *p* orbitaly pro vodík, *d* orbitaly pro nižší p-prvky a *f* orbitaly pro d-prvky.

Lowe, p. 354-5

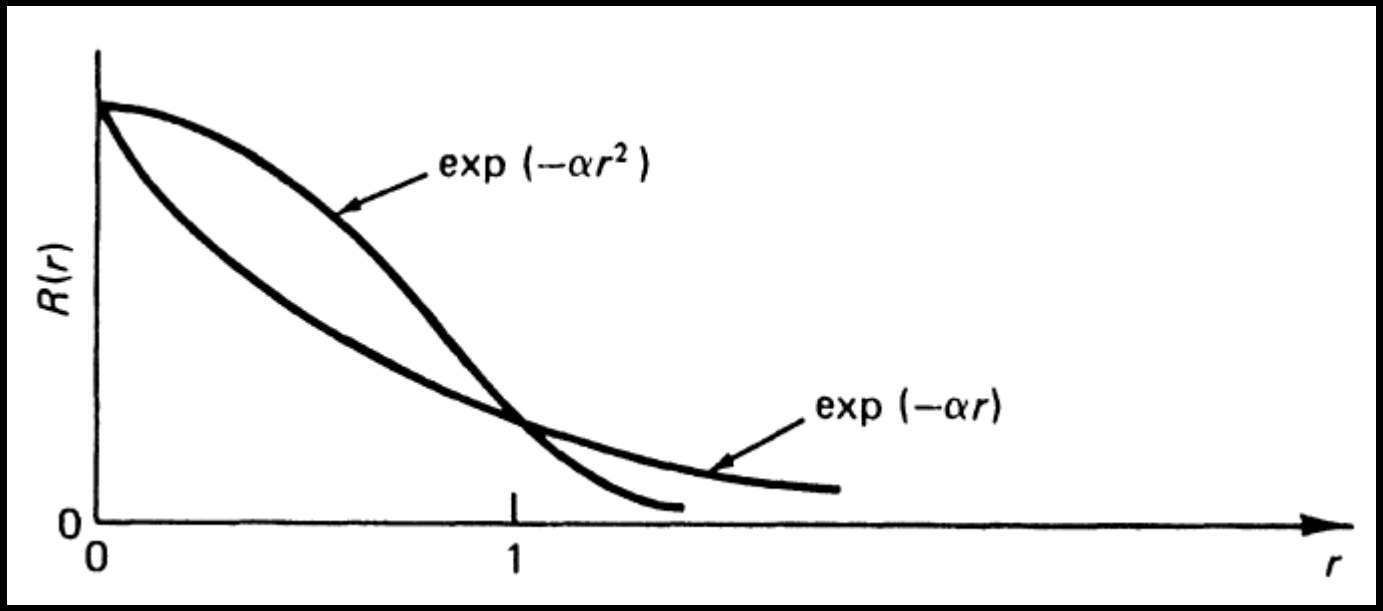
Báze *Gaussian-type-orbital* (GTO)



Obr. 11-2. Radiální závislost vodíkových a gaussovských funkcí.

S použitím Gaussovských funkcí jsou spojeny dva problémy:

1. V bodě $r = 0$ na rozdíl od vodíkových orbitalů typu *s* nemají „špičky“.
2. Pro velká *r* klesají rychleji než vodíkové funkce.



Lowe, p. 355

(Nepovinné)
Primitivní a kontrahované Gaussovské funkce

(Nepovinné) Nejfrekventovanější bázové funkce v literatuře

DZP	double-ζ (obvykle Gaussovská, může však být i Slaterovská) báze s polarizací
STO-3G	Každý STO je aproximován jako lineární kombinace tří primitivních gaussiánů.
6-31G	Každý STO pro vnitřní slupky je aproximován jednou CGTF složenou ze 6 primitivních Gaussiánů; každý valenční STO je rozštěpen na vnitřní a vnější část (double-ζ), z nichž vnitřní je CGTF ze 3 gaussiánů a vnější 1 gaussiánem.
6-31G*	Báze 6-31G doplněná o 1 sadu orbitalů typu d pro všechny těžké atomy (atomy mimo H, He).
6-31G**	Báze 6-31G* doplněná o 1 sadu orbitalů typu p na H a He. Dobrá pro systémy, kde je H můstkovým atomem, jako např. v diboranu nebo v H-vazbách.
6-31+G**	Báze 6-31G** doplněná o jednu difúzní funkci typu s a jednu sadu difúzních funkcí typu p pro všechny těžké atomy. Umožňuje reprezentovat difúzní elektronové distribuce, jak např. v aniontech.

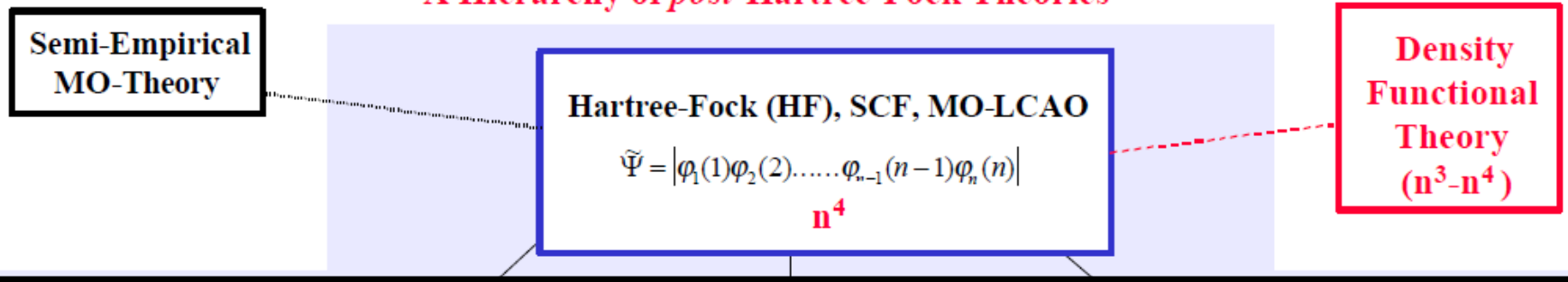
Lowe, p. 356

11-9, 11-10 HF limita a korelační energie

11-11 Koopmansův teorém

Tjalling C. Koopmans

A Hierarchy of *post*-Hartree-Fock Theories



n^m: formal scaling factors relative to system size n. Note that linear pre-factors are also important