11-8 Báze : A) STO

Hierarchie : - Minimální báze

STO, které odpovídají obsazeným AO v limitě separovaných atomů

„zeta" ζ ≡

Exponent $(Z-S) \equiv (Z-\sigma) \equiv Z^* \equiv Z_{eff}$

? ↙ Slaterova pravidla

↓ ! ζ optimaliz. na malých mol. + fixace pro větší systémy

↘ Pro každou mol. ζ optimalizovat — náročné, NESCHŮDNÉ

- vyšší stupeň: Valence Double Zeta (VDZ)

↓ 2 STO na val. AO, 1 STO na vnitř. AO

- Double-zeta báze (DZ)

(5) minimální VDZP

1 STO / orbital
2 STO / valenční
1 P funkce

- DZ + P = DZP

P ... polarizační funkce

Příklad: C_3H_7OH

Napiště, kolik bude bázových funkcí pro každý atom a celkem se použije pro následující báze:

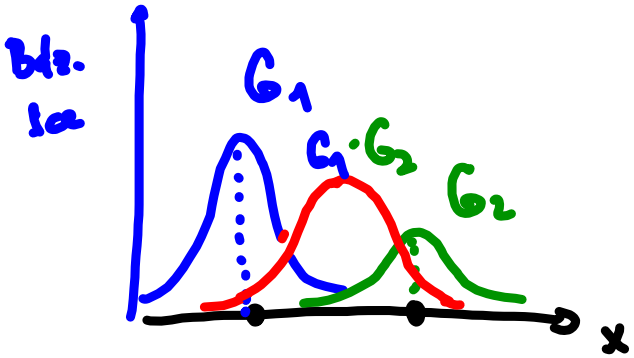
	H	C	O	3×C+8×H+O
minimální	1	5	5	28
VDZ	2	9	9	52
DZ	2	10	10	56
VDZP (p...H, d...C,O)	5	14	14	8×5+4×14= 40+56=96
DZP	5	15	15	100

B) GTO

MO = LCAO

LC STO

LC GTO



$10^{30} - 10^{30}$ BREAK → $10^{50} - 11^{30}$ C9930 → END

11-9 HF limita

Min. báze → D2 → D2P ...

$E_1 > E_2 > E_3$

$E_n = E_{n+1}$

tzv. HF limita

lepší energie pro VF = 1 Slaterův det.

Tzv. HF energie

HF

closed-shell → RHF → restricted

open-shell → UHF → unrestricted

open-shell → ROHF → restricted open-shell

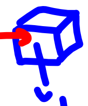
Li

11-10 Korelační energie

HF limita

+ HF energie

Be: $\psi = |1s(1)\,\overline{1s}(2)\,2s(3)\,\overline{2s}(4)|$ ← Slater determinant (zkrácený zápis)

Pravděp. nalezení e^- (nějakého) v čase t →  dV_1

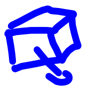
 dV_2 ← Pravděp. nalezení el. v čase t

REALITA

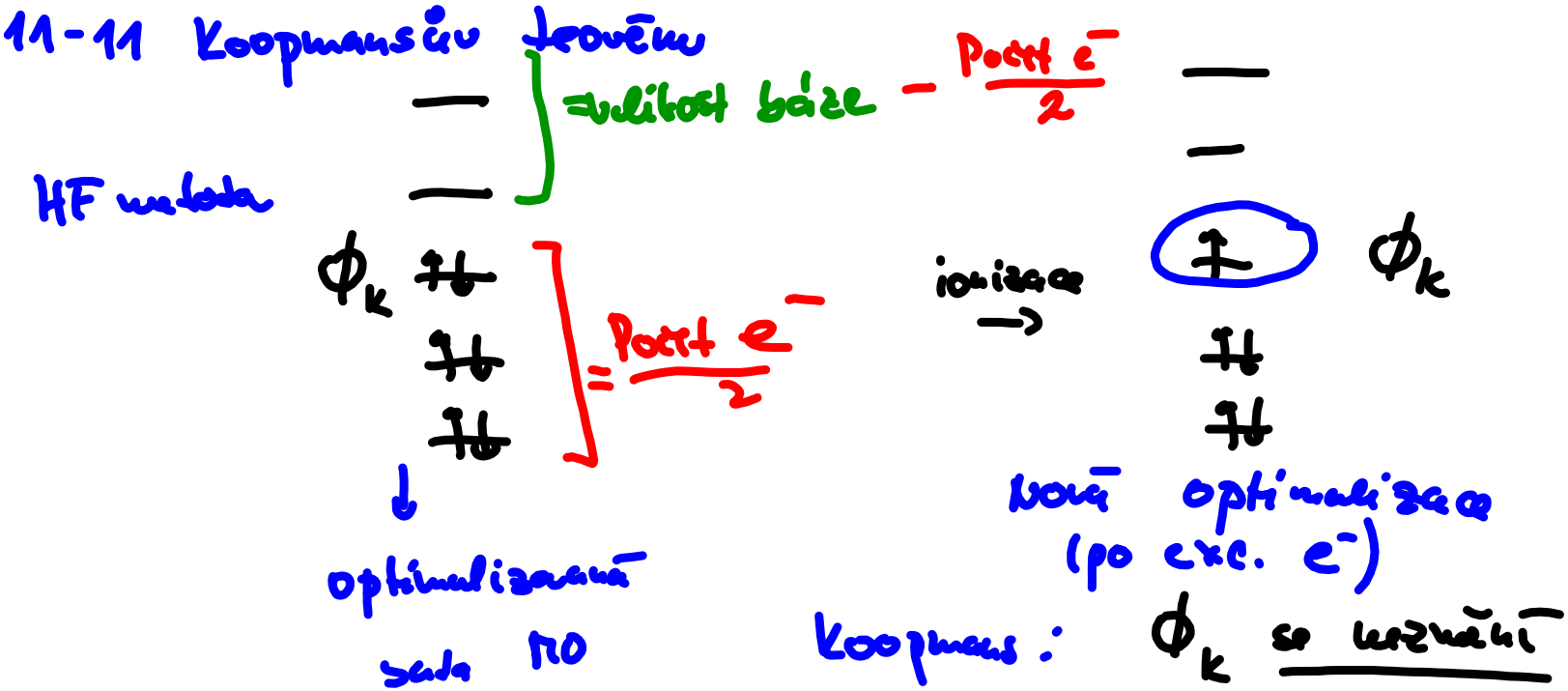
Rozdíl mezi skut. energií a HF energií = tzv. KORELAČNÍ ENERGIE.

 ← t el. s vys. pravd.

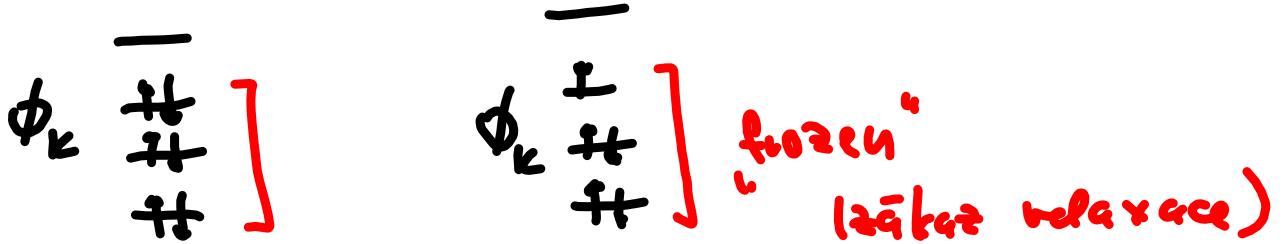
⇙ EL. KORELACE

 → pokles pravd. výskytu e^-

11-11 Koopmansův theorem



Model:



Uvažujme o změně E_{elec} při ionizaci

$L(H_2 - He)$

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^{w} \left[2H_{ii} + \sum_{j=1}^{w} (2J_{ij} - K_{ij}) \right]$$

w ... počet dvojic obs. MO

Pro H_2: ϕ_2, ϕ_1

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^{2} \left[2 \cdot H_{ii} + \sum_{j=1}^{2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] =$$

$$= 2 \cdot H_{11} + 2H_{22} + 2J_{11} - K_{11} + 2J_{12} - K_{12} + 2J_{21} - K_{21} + 2J_{22} - K_{22}$$

$$E^{+}_{elec,k} = \sum_{i \neq k} \left[2H_{ii} + \sum_{j \neq k} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] + H_{kk} + \sum_{i \neq k} (2J_{ik} - K_{ik})$$

$$E^{+}_{elec,2} = 2H_{11} + (2J_{11} - K_{11}) + H_{22} + (2J_{12} - K_{12})$$

$(2J_{11} - K_{11})$: vepulze v rámci dvojic obs. MO

$(2J_{12} - K_{12})$: vepulze slupka – e^- se větším odstínění

$$E^{+}_{elec,k} = \sum_{i \neq k} \left[2H_{ii} + \sum_{j} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] + H_{kk}$$

$$E^{+}_{elec,2} = 2H_{11} + 2J_{11} - K_{11} + 2J_{12} - K_{12} + H_{22}$$

$$E^{+}_{elec,k} = \sum_{i} \left[2H_{ii} + \sum_{j} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] - H_{kk} - \sum_{j} (2J_{kj} - K_{kj})$$

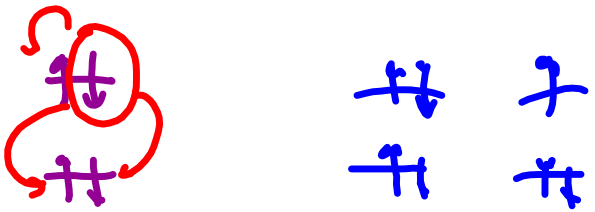
$$E_{el_{12}}^{+} = 2\cdot H_{11} + 2H_{22} +$$

$$+ 2J_{12} - K_{12} + 2J_{21} - K_{21} + 2J_{22} - K_{22} - H_{22}$$

$$- (2J_{21} - K_{21}) - (2J_{22} - K_{22})$$

$j=1$ $\quad$ $j=2$

$$= \epsilon_2$$



$$\Rightarrow E_k^{+} = E_{elec} - \epsilon_k$$

$$I_k^{0} = E_k^{+} - E_{elec} = -\epsilon_k$$

Koopmansův theorem