

Techniky analytických gradientů v kvantové chemii

Syllabus

(3/0 Zk, 4 kredity, zimní semestr)

Tato přednáška je určena pokročilejším studentům a doktorandům kvantové chemie, kteří se hlouběji zajímají o používané metody a chtějí je umět nejen aplikovat, ale i detailně porozumět jejich teoretickému základu. První implementace analytického gradientu Hartree-Fockovy energie vůči polohám jader znamenala průlom v aplikovatelnosti kvantové chemie a umožnila optimalizaci geometrie a hledání tranzitních stavů. Od té doby uplynula již více než tři desetiletí a dnes máme k dispozici analytické první a druhé derivace prakticky pro všechny důležité kvantově chemické metody - od HF, přes DFT, až ke coupled clusters. To umožňuje provádět rutinně optimalizace geometrií, sedlových bodů a výpočet harmonických vibračních frekvencí. Navíc smíšené druhé derivace vůči poloze jader a vnějšímu poli dovolují počítat řadu důležitých spektroskopických vlastností. Techniky analytických gradientů se dají použít také na výpočet nadiabatických coupling konstant, důležitých pro studium konických intersekcí a neBorn-Oppenheimerovských efektů. V přednášce probereme teorii analytických derivací nejdůležitějších metod a praktické výpočetní postupy. U zájemců se předpokládá znalost základů kvantové mechaniky a kvantové chemie.

- Metody optimalizace geometrie a sedlových bodů
- Harmonické vibrační frekvence polyatomické molekuly
- Spektroskopické vlastnosti počítané pomocí derivací
- Nadiabatické efekty a konické intersekcce
- Derivace integrálů a MO koeficientů
- První derivace closed shell HF a DFT energie
- Coupled perturbed HF a KS rovnice
- Druhé derivace closed shell HF a DFT energie
- První derivace ROHF energie
- Coupled perturbed ROHF
- Druhá derivace ROHF energie
- První derivace CASSCF energie
- První derivace CI energie
- Technika z-vektoru
- První derivace MP2 energie
- První derivace CCSD a CCSD(T) energie, Λ -rovnice
- První derivace multireferenčních CC metod
- Derivace vůči externímu poli
- Nadiabatické coupling konstanty