

Príklady výpočtov s CP2K;

na konci dokumentu je [obsah](#)

Martin Konôpka

Oddelenie fyziky, ÚJFI, FEI STU v Bratislave, martin.konopka@stuba.sk

najnovšia úprava: 10. januára 2025

1 Úvod

CP2K je rozsiahly softvérový balík, ktorý sa používa na výpočty a simulácie elektrónovej štruktúry látok, rozloženia atómov v látkach a s tým súvisiacich vlastností [1]. Stručne môžeme hovoriť o atomistických výpočtoch a simuláciách. Tieto majú uplatnenie napr. pri štúdiu chemických vlastností molekúl, fyzikálnych a chemických vlastností tuhých látok, vlastností rozhraní a pod. Teoretickými základmi pre príslušné výpočty sú najmä bezčasová Schrödingerova rovnica (SchR), klasická mechanika, elektrostatika, variačný počet a metódy na hľadanie minimálnych funkcií viacerých premenných. V CP2K sa na riešenie SchR – priame alebo nepriame – používajú najmä teória funkcionálu hustoty (DFT) [2, 3, 4, 5] a aj prvky Hartreeho-Fockovej teórie (HFT) [6, 7, 4]. Pozri aj [8], prípadne aj učebný text [9]. Metódy DFT sú vhodným kompromisom medzi presnosťou a výpočtovými nárokmi. Predpokladáme, že čitatelia tohto dokumentu sa s nimi už zoznámili.

Hartreeho-Fockova teória a teória funkcionálu hustoty sú síce vybudované na sčasti výrazne odlišných základoch, ale v oboch prípadoch ide o jednočasticové teórie. Myslí sa tým to, že sa v nich uvažuje každý elektrón tak, akoby sa pohyboval len v ustrednenom poli ostatných elektrónov a jadier. Preto tieto teórie môžeme zaradiť medzi teórie stredného poľa. Obe tieto teórie pracujú s jednočasticovými spinorbitálmi. V HFT je základným nástrojom popisu sústavy vlnová funkcia v tvare Slaterovho determinantu, ktorý je vyskladaný práve z tých spinorbitálov. V DFT je základným nástrojom popisu hustota elektrónov. Jednočasticové funkcie sú v DFT len pomocnými nástrojmi, ale dôležitými, prakticky nevyhnutnými.

Vďaka vyššie spomenutým podobnostiam sú si rovnice týchto dvoch inak odlišných teórií navzájom dosť podobné. V HFT sú to Hartreeho-Fockove (HF) rovnice. V DFT sú to Kohnove-Shamove (KS) rovnice. Sú to rovnice pre jednočasticové funkcie, vo všeobecnosti pre spinorbitály, ale v jednoduchších prípadoch stačí hovoriť o orbitáloch (prípád spinovej degenerácie, teda po dva elektróny na orbitál).

Podobnosť rovníc umožňuje výpočtové algoritmy napísať tak, aby boli použiteľné pre obe tieto metódy. Nie všetky kódy toto prakticky aj umožňujú, ale CP2K áno. My sa tu budeme zaoberať DFT výpočtami.

2 Bázy

Aby sme našli neznámy molekulový orbitál (alebo by to mohla byť aj Blochova vlna v periodickom kryštáli), je potrebné si ho vyjadriť ako lineárnu kombináciu nejakých známych funkcií:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_i c_i f_i(\vec{r})$$

To je potrebné rovnako pri riešení tak HF ako aj KS rovníc. Používa sa niekoľko druhov bazových funkcií f_i :

- **Rovinné vlny:** majú výhody, že sú
 - navzájom ortogonálne,

- rovnomerne, s rovnakou kvalitou, pokrývajú každé miesto v priestore simulačnej bunky,
- stále, teda neposúvajú sa a nemenia sa pri posúvaní atómov, ani v čase a pod.

Rovinné vlny sú najpresnejšou bázou. Ich nevýhodou sú pomerne vysoké výpočtové nároky, lebo je potrebných pomerne veľa takýchto báзовých funkcií. Technika ultramäkkých pseudopotenciálov a ešte viac technika PAW však tento problém čiastočne znižuje.

- **Lokalizované funkcie:** majú výhody, že

- neraz stačí na rozvoj orbitálu pomerne malý počet báзовých funkcií,
- umožňujú napísať algoritmy, ktorých výpočtová náročnosť pre veľké sústavy (ale nie pre kovy) rastie iba lineárne s veľkosťou sústavy,
- ak ide o gaussovské funkcie (*gaussiány*), rôzne integrály vystupujúce vo výpočte sa dajú všetky vypočítať analyticky.

Lokalizované funkcie sú však menej presnou bázou, a to najmä veľmi populárne gaussiány. S presnosťou sú na tom oveľa lepšie *Slaterove orbitály* (sú podobné na vlastné funkcie atómu vodíka a jemu podobných iónov, čiže radiálna časť orbitálu má faktor $\exp(-\kappa r)$), čo je realistickejšie, než gaussián, ktorý má $\exp(-\zeta r^2)$. Existujú aj rôzne numerické lokalizované funkcie. Tie sú na tom s presnosťou zvyčajne tiež lepšie než gaussiány.¹ Gaussovská báza (ako aj každá iná lokalizovaná báza) býva konštruovaná pre každý jednotlivý typ atómu. Ak na vyjadrenie atómového orbitálu² pre istý druh atómu použijeme len jednu báзовú funkciu, teda že tam je len jedno číslo ζ , hovoríme o *single-zeta* (SZ) báze, alebo aj o *minimálnej báze*. Ak sú dve rôzne hodnoty ζ , ide o *double-zeta* (DZ) bázu. Atd. Do lineárnej kombinácie bázy môžu byť pridané aj členy nazývané *polarizačné funkcie*; sú tam najmä kvôli presnejšiemu popisu neobsadených jednočasticových vlastných stavov a pravdaže aj kvôli celkovo presnejšiemu popisu. Tak máme napr. označenie DZVP: *double-zeta valence polarised*, čo znamená, že v báze sú po dve funkcie na atómový orbitál, ale po dve sú len na valenčné atómové orbitály; vnútorné elektróny daného atómu majú len jednu funkciu na orbitál. A sú tam aj funkcie pre neobsadené stavy, tie tzv. polarizačné funkcie. (Istými typicky nevelkými váhami aj tieto funkcie prispievajú i do lineárnej kombinácie pre ten-ktorý obsadený jednočasticový vlastný stav hamiltoniánu daného atómu.)³

- **Mriežky bodov:** Orbitál je reprezentovaný množinou hodnôt na mriežke bodov v priestore (*grid*, presne tak, ako je to u cube súborov). Tento prístup by sa dal zaradiť medzi lokalizované báзовé funkcie, ale z praktických dôvodov sa to zvykne vyčleňovať. Ak je mriežka rovnomerná, poskytuje takú istú presnosť, ako rovinné vlny. Ak má (kvôli zníženiu výpočtových nárokov) nerovnomernú hustotu, už sa presnosť zodpovedajúco znižuje.

3 CP2K/Quickstep

Hlavnou postavou za vznikom a vývojom tohoto kódu je Jürg Hutter, ktorý ešte skôr mnoho prispel aj do kódu CPMD. Quickstep (QS) je centrálna časť balíka CP2K. V QS sú jednočasticové orbitály rozvinuté do bázy gaussiánov a následne zobrazované na mriežku. Hustota elektrónov je reprezentovaná už len na mriežke bodov (*grid*). Čiže ide o akýsi kombinovaný prístup. Program je preto patrične technicky zložitý. Keďže používa gaussovskú bázu, výsledky najmä pri bežnom spôsobe počítania trpia na presnosti tak, ako to u tejto bázy býva. Znalci si však vedia s týmto aspoň čiastočne poradiť. CP2K je nesmierne prepracovaný balík s veľkým počtom rôznych možností, dobrou referenčnou príručkou, a preto sa ho veľmi často oplatí používať aj napriek gaussovským bázam. Viac informácií sa dá nájsť na <https://www.cp2k.org/>.

3.1 Spúšťanie programu

Program funguje v operačných systémoch typu UNIX/Linux a v im príbuzných prostrediach. Na linuxové systémy odvodené od Debianu sa dá nainštalovať jediným príkazom:

¹Napr. tie pre komerčný program DMol3 sú až prekvapujúco presné.

²(čo je aspoň približná jednočasticová vlastná funkcia nejakého jednočasticového hamiltoniánu pre daný atóm, napr. Fockovho operátora)

³Povieme síce „jednočasticový“, ale máme na mysli orbitál, v ktorom naraz môžu byť až dva elektróny lišiac sa spinom.

```
sudo apt install cp2k
```

Podobne jednoduchá inštalácia je zrejme aj pre niektoré iné linuxy. Kto chce, môže si zdrojový kód skompilovať sám, čo je síce zdĺhavé, ale výsledkom môže byť rýchlejší kód alebo novšia verzia.

Program treba spúšťať príkazom ako napr.

```
mpirun -np 4 cp2k -i cp2k.inp -o cp2k.out
```

Na názvoch a príponách súborov nezáleží.⁴ Aby sme si náhodou omylom nedali program prepísať vstupný súbor, je neraz vhodné ho buď si uložiť aj pod iným názvom, alebo ho ochrániť pred prepísaním:

```
chmod 444 cp2k.inp
```

Aby sa dal opäť prepisovať, treba použiť `chmod 644 cp2k.inp`. Ak by program mal bežať dlho, je vhodné ho spustiť v *screen-e*, ktorý sa dá opustiť a neskôr sa do neho kedykoľvek dá vrátiť, a to aj pri prihlásení sa z iného počítača. Takže napíšeme príkaz

```
screen
```

a sme v takom špeciálnom shelli. V ňom môžeme spustiť (dlhší) výpočet. Zo *screen-u* sa vyskakuje stlačením

```
Ctrl a d
```

pričom pri stláčaní znaku `d` už nemusíme držať stlačené `Ctrl`. Keď chceme vedieť, aké *screen-y* nám na počítači bežia, napíšeme

```
screen -ls
```

Dostaneme odozvu v podobe výpisu, napr.

```
There is a screen on:
```

```
2606635.pts-11.skrinka (26/04/24 15:57:54) (Detached)
1 Socket in /run/screen/S-konopka.
```

(Ak by bolo viac *screen-ov*, vypíše viac riadkov. Keď sa chceme do jedného zo *screenov* pripojiť, napíšeme

```
screen -r 2606635.pts-11.skrinka
```

Ak nám beží iba jeden *screen*, tak za `-r` už netreba nič ďalšie písať.

Súbory s pseudopotenciálmi a bázami sú v priečinku

```
/usr/share/cp2k
```

Z nich budeme používať súbory `GTH_POTENTIALS`, `BASIS_MOLOPT`, príp. aj ďalšie. Výpočty budeme robiť na základe teórie funkcionálu hustoty (DFT), čo je ťažisková metóda elektrónovej štruktúry implementovaná v kóde CP2K. V rámci nej sa dá používať mnoho rôznych funkcionálov a rôzne numerické techniky. My použijete funkcionál PBE, ktorý je najznámejším gradientným funkcionálom a poskytuje pre väčšinu systémov (atómov, molekúl, kryštálov) výborné výsledky pri pomerne malých výpočtových nárokoch.

4 Úlohy

Odporúčame vytvoriť si dokument a do neho zapisovať postup práce a výsledky z vypracovávaní úloh. Na editovanie ASCII súborov v týchto úlohách je najvhodnejší editor VIM (príkaz `vim` alebo len `vi`), ak ho viete používať. Ak nie, používajte niektorý iný editor textových súborov, napr. editor `nano`, alebo základný textový editor, ktorý

⁴Skúsenosti pri častom používaní ukazujú, že je praktické vstupný súbor vždy nazývať rovnako, napr. `cp2k.inp` a výstupný tiež, napr. `cp2k.out`.

sa otvorí z prieskumníka súborov. Odporúčame však pracovať na príkazovom riadku. Aj program Jmol [10], ktorý odporúčame používať, sa dá volať aj z príkazového riadku príkazom⁵ typu `jmol mojsubor & .`

Úlohy, ktoré odporúčame spraviť, sú v texte nižšie písané **zvýrazneným červeným fontom**.

4.1 Energia *versus* báza

Túto úlohu si spočítame na atóme kyslíka v singletnom stave; ten je možný, lebo tento atóm má párny počet elektrónov $Z = 8$. Sú to

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$$

Explicitne z nich budeme uvažovať len šesť: $(2s)^2 (2p)^4$. Vnútorne elektróny [šupka, po anglicky *shell*, $(1s)^2$] budú zahrnuté v pseudopotenciáli. **Treba spraviť výpočty pre niekoľko báz, aspoň pre tieto:**

**SZV-MOLOPT-GTH,
DZVP-MOLOPT-GTH,
TZVP-MOLOPT-GTH,
TZV2P-MOLOPT-GTH.**

Vstupný súbor `cp2k.inp` pre výpočet s prvou z týchto báz je:

```
&GLOBAL
  PROJECT kyslik
  RUN_TYPE ENERGY_FORCE
  PRINT_LEVEL MEDIUM
&END GLOBAL

&FORCE_EVAL

  METHOD Quickstep

  &SUBSYS
    &KIND 0
      ELEMENT 0
      POTENTIAL GTH-PBE-q6
      BASIS_SET SZV-MOLOPT-GTH
    &END KIND
    &CELL
      ABC 12.0 12.0 12.0
      PERIODIC NONE
    &END CELL
    &COORD
0 6.0 6.0 6.0
    &END COORD
  &END SUBSYS

  &DFT

    POTENTIAL_FILE_NAME GTH_POTENTIALS
    BASIS_SET_FILE_NAME BASIS_MOLOPT

    &QS
      EPS_DEFAULT 1.0E-10
    &END QS

    &MGRID
```

⁵Ampérsand & je nepovinný, ale je praktické ho používať.

```

NGRIDS 4
CUTOFF 300
REL_CUTOFF 60
&END MGRID

&XC
  &XC_FUNCTIONAL PBE
  &END XC_FUNCTIONAL
&END XC

&POISSON
  PERIODIC NONE
  POISSON_SOLVER MT
&END POISSON

&SCF
  SCF_GUESS ATOMIC
  EPS_SCF 1.0E-7
  MAX_SCF 200
  &OUTER_SCF
    EPS_SCF 1.0E-7
    MAX_SCF 5
  &END OUTER_SCF
  &OT
    MINIMIZER DIIS
    PRECONDITIONER FULL_KINETIC
  &END OT
  &PRINT
    &RESTART
      BACKUP_COPIES 3
      &EACH
        QS_SCF 100
      &END EACH
    &END RESTART
    &RESTART_HISTORY OFF
    &END RESTART_HISTORY
  &END PRINT
&END SCF

&END DFT

&END FORCE_EVAL

```

Stručným prehľadným spôsobom do dokumentu spíšte, akú energiu ste dostali pre tú-ktorú bázu; stačí tabuľka, v ktorej budú v prvom stĺpci názvy báz, v druhom absolútne energie v Hartree (vypíšte všetky desatinné miesta) a v treťom rozdiely energií ΔE oproti najnižšej v eV na 6 desatinných miest. (Báza s najnižšou energiou teda bude mať $\Delta E = 0.000000$ eV.) Prípadne spravte aj graf závislosti ΔE od poradového čísla alebo od názvu bázy. Tabuľku a/alebo graf vložte do dokumentu.

4.2 Singletný stav atómu kyslíka

Na atóm kyslíka v singletnom stave sa teraz pozrieme podrobnejšie. **Na výpočty kyslíka kvôli poriadku ďalej používajte už len jednu bázu, povedzme TZVP-MOLOPT-GTH.**

Mohli sme si všimnúť, že v predošlej úlohe je program akýsi skúpy na slovo, čo sa týka rôznych fyzikálnych

a podobných informácií. Programu sa dá v častiach nazvaných PRINT prikázať, aby vypisoval rôzne veci do hlavného výstupného súboru, prípadne do samostatných ďalších súborov. Zaujímali by nás povedzme energie jednotlivých hladín, ktoré sa v DFT nazývajú *Kohnove-Shamove* (KS) energie alebo hladiny. Na rozdiel od Hartreeho-Fockovej (HF) metódy nemá väčšina KS hladín garantovaný fyzikálny význam. Napriek tejto ťažkosti s interpretáciou KS hladín sú tieto (a príslušné orbitály) často aspoň kvalitatívne užitočné, niekedy aj kvantitatívne.

Fyzikálny význam má len najvyššia obsadená hladina (HOMO): v ideálnej DFT je to presná hodnota $-I$, teda záporne vzatá ionizačná energia. V približnej DFT (čo je každá reálne existujúca implementácia) je $\mathcal{E}_{\text{HOMO}}$ pravdaže len približnou záporne vzatou ionizačnou energiou.

Z CP2K je niekedy ťažké dostať výpis týchto hladín (či už obsadených, alebo neobsadených, čo sú LUMO a vyššie hladiny). Treba ísť na to tak, že poprosíme CP2K, aby zapísal KS orbitály do cube súborov. Na to nutne musí spraviť diagonalizáciu (podobne ako v HF metóde) a vypočíta aj tie hladiny.⁶ Do časti nazvanej DFT vložíme podčasť PRINT a do nej vnorenú podčasť MO (ako Molecular Orbitals). Na riadok SCF_GUESS napíšete voľbu **RESTART**, aby program nemusel opakovať pomerne zdĺhavý výpočet vlnových funkcií. K tomu ale treba do aktuálneho adresára skopírovať súbor **kyslik-RESTART.wfn** z toho adresára, kde ste robili výpočet s bázou TZVP-MOLOPT-GTH. Spodná časť vstupného súboru bude teraz vyzeráť takto:

```
&POISSON
  PERIODIC  NONE
  POISSON_SOLVER  MT
&END POISSON

&SCF
  SCF_GUESS  RESTART
  EPS_SCF  1.0E-7
  MAX_SCF  200
  &OUTER_SCF
    EPS_SCF  1.0E-7
    MAX_SCF  5
  &END OUTER_SCF
  &OT
    MINIMIZER  DIIS
    PRECONDITIONER  FULL_KINETIC
  &END OT
  MAX_ITER_LUMO  3999
  &PRINT
    &RESTART
      BACKUP_COPIES  3
    &EACH
      QS_SCF  100
    &END EACH
  &END RESTART
  &RESTART_HISTORY  OFF
  &END RESTART_HISTORY
  &END PRINT
&END SCF

&PRINT

  &MO_CUBES
    NHOMO  3
    NLUMO  3
```

⁶ Ak by sme vyslovene nechceli, aby program vyrábal cube súbory s orbitálmi (napr. preto, že bývajú niekedy veľké), je možnosť zabrániť zápisu cube súborov pomocou `WRITE_CUBE .FALSE.` v časti `MO_CUBES`. Vtedy program síce vypíše do hlavného výstupného vlastné energie, ale nevytvorí príslušné cube súbory. V našich príkladoch ich však necháme zapisovať.

```
STRIDE 1 1 1
&END MO_CUBES
```

```
&END PRINT
```

```
&END DFT
```

```
&END FORCE_EVAL
```

Čiže pribudol najmä vypisovací odsek. Pribudlo aj nepovinné nastavenie

```
MAX_ITER_LUMO 3999
```

ktoré sa týka výpočtu vlastných energií neobsadených hladín. Stáva sa totiž, že defaultová hodnota maximálneho počtu iterácií, ktorá je záhadných 299, niekedy nestačí, tak navrhujeme ju zdvihnúť o rád (čo by mohlo stačiť vždy), povedzme až na tých 3999. **Stručným prehľadným spôsobom spíšte, aké vlastné energie ste dostali pre jednotlivé hladiny.** Všimnite si, že rozdiel $\mathcal{E}_{\text{LUMO}} - \mathcal{E}_{\text{HOMO}}$ vyšiel záporný, čo je nefyzikálne. Nie je tu celkom jasné, prečo to tak vychádza, ale v každom prípade treba mať na pamäti, že v DFT hladina LUMO nemá garantovaný fyzikálny význam, takže sa tým nemusíme nutne znepokojovať. Zvyčajne však tieto rozdiely vychádzajú kladné. CP2K používa špecifický algoritmus, ktorý neobsadené hladiny počíta až po skončení SCF cyklu, a aj to prispieva k týmto nedobрым číslam. Okrem toho majme na pamäti, že DFT je teóriou základného stavu a ako je známe, tým u kyslíka je triplet, a nie singlet (o čom sa aj sami presvedčíme kúsok neskôr). Singletná energia je teda dosť vysoko nad energiou základného stavu a aj to mohlo prispieť ku problematickým KS energiám neobsadených stavov.

Zvizualizujte (v Jmol-e alebo v nejakom inom programe). cube súbory pre orbitály HOMO, prípadne aj LUMO. Pre HOMO sa to dá takto:

1. Spustíte Jmol a otvorte jeho konzolu.
2. (v konzole) príkaz `load "kyslik-WFN_00003_1-1_0.cube"`
3. príkaz `isosurface sm colour yellow cutoff -0.1 file ""`
4. príkaz `isosurface sp colour blue cutoff 0.1 file ""`
5. aj prípadne aj príkaz `isosurface sm colour translucent`
6. a príkaz `isosurface sp colour translucent`

(**sm**, **sp** sú nami vymyslené značky izoplôch. Hodnoty ± 0.1 sú zvolené hodnoty vlnovej funkcie (vlastne len orbitálu), a podľa toho sa vykreslia izoplochy, teda miesta v priestore, kde má funkcia zvolenú hodnotu. Môžete zvoliť aj inú hodnotu izoplôch. Orbitály zapísané do cube súborov sú v podstate reálne a imaginárne časti vlnových funkcií. **Do vypracovania vložte obrázok aspoň jedného orbitálu (a napíšte, že o ktorý ide a aké sú hodnoty izoplôch). Ak má aj kladné aj záporné časti, zobrazte obe.**

4.3 Tripletný stav atómu kyslíka

V doterajších výpočtoch sme sústave 6 valenčných elektrónov atómu kyslíka nanucovali, aby postupne po dvoch zapĺňali jednotlivé atómové orbitály od najnižšieho až po HOMO. Jednotlivé spiny sa navzájom vyrušili a celkový stav bol preto singlet. Teraz sa pozrieme, čo sa stane, keď, nepresne povedané, jeden elektrón z doterajšieho HOMO presunieme do LUMO⁷ a sústave nanútime, aby 4 elektróny mali priemet spinu na os z kladný a zvyšné dva záporný. (Alebo naopak, čo by však nebolo fyzikálne nič odlišné.) V takom prípade pôjde o tripletný stav.

Výpočet sa robí tak, že sústave nebudeme nanucovať spinovú degeneráciu. Spravíme teda *spinovo-polarizovaný* výpočet. Programu CP2K sa to dá rovnocenne zadať viacerými kľúčovými slovami, ktoré sú svojím znením blízke buď metódam DFT alebo HF. Je tam však aj neutrálne znejúce kľúčové slovo **SPIN_POLARIZED**, tak to sa povedzme bude hodiť najlepšie, napr. pre prípad, že sme robili aj výpočty metódou HF. Spinový tripletný stav zadáme kľúčovým

⁷V skutočnosti nepôjde len o presun; keďže sa pritom trochu zmení self-konzistentné pole, všetky orbitály a vlastné energie hladín sa trochu zmenia.

slovom

MULTIPLICITY s hodnotou 3. Tieto nové kľúčové slová pridáme hocikde do odseku DFT, napr. pred pododsek XC, takže príslušný úsek bude vyzeráť

```
&END MGRID

SPIN_POLARIZED
MULTIPLICITY 3

&XC
```

Odsek PRINT necháme taký, aký naposledy bol.

SCF_GUESS nastavíme na **ATOMIC**.

MINIMIZER nastavíme na **CG** (konjugované gradienty), lebo sa ukazuje, že kvázi-Newtonova metóda DIIS má s touto minimalizáciou ťažkosti. (Môžete si to vyskúšať.) **Program spustíme a potom sa v prvom rade pozrieme na celkovú energiu. Porovnáme ju s energiou singletného stavu, zapíšeme ich rozdiel a napíšeme alebo nejako označíme, ktorý z dvojice stavov singlet-triplet je základným stavom atómu kyslíka.** Výsledok bude v zhode s prvým *Hundovým* pravidlom, ktoré hovorí, že energeticky výhodnejší (nižší) bude stav s maximálnou spinovou multiplicitou [tu možnou pre $2p$ elektróny]. **Prípadne sa pozrite aj na ďalšie výpisy.** Tie teraz budú spinovo rozlíšené, dokonca tam budú dve HOMO a dve LUMO hladiny, čo iné programy takto nemusia označovať, pretože za HOMO pokladajú najvyšší obsadený orbitál bez ohľadu na to, či má spin hore alebo dole a obdobne definujú LUMO.

Odporúčame dať si v Jmol-e zobrazíť spinovú hustotu; je to rozdiel čiastočných elektrónových hustôt, teda $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$, a nazýva sa aj **magnetizácia**. $n_{\uparrow}$ je hustota elektrónov so spinom $+1/2$, obdobne $n_{\downarrow}$. Samozrejme, môžete si dať zobrazíť aj celkovú elektrónovú hustotu $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$, ktorá je uložená v súbore `kyslik-ELECTRON_DENSITY-1_0.cube`.

Poznámka: Aj singletný stav by sme mohli počítať **SPIN_POLARIZED** metódou. Stačilo by nastaviť **MULTIPLICITY** 1. Bolo by to však zhruba dva krát výpočtovo náročnejšie, než **bezspinový** výpočet, ktorý sme pre singletný stav použili. Bezspinový výpočet patrí do kategórie výpočtov, ktoré sa po anglicky nazývajú *spin-restricted*. Mohlo by sa zdať, že singlet vždy stačí počítať bezspinovo, ale niekedy sú dobré dôvody, prečo aj pre singlet potrebujeme použiť voľbu **SPIN_POLARIZED**. Napr. keď máme podozrenie, že elektronický stav môže byť singlet s otvorenou šupkou, po anglicky *open-shell singlet*. Alebo aj z čisto praktických dôvodov, keď chceme medzi sebou porovnávať súbory pre singlet a triplet a hodí sa nám, aby mali presne rované počty riadkov, stĺpcov a pod.

4.4 Anión atómu kyslíka

Keď do atómu kyslíka pridáme elektrón, bude explicitne uvažovaných 7 elektrónov, čiže bude potrebný *unrestricted Kohn-Sham* (voľba UKS alebo ekvivalentne **SPIN_POLARIZED**) výpočet. Oproti predošlému vstupnému súboru bude treba do odseku DFT pridať hodnotu celkového náboja a zvoliť správnu multiplicitu (hodnotu $2S + 1$). Najmenšia možná pre sústavu 7 elektrónov je 2, teda *doublet*. Príslušná časť odseku DFT teraz bude

```
&END MGRID

CHARGE -1
SPIN_POLARIZED
MULTIPLICITY 2

&XC
```

Vypisovanie cube súborov už povedzme nemusíme požadovať, tak príslušný pododsek z odseku PRINT v takom prípade vymažeme. **Program spustíme a pozrieme sa najmä na celkovú energiu. Zapíšeme ju v Ha.** Ľahko by sme sa presvedčili, že multiplicita 4 (quartet) by dala vyššiu (celkovú) energiu aniónu.

4.5 Kation atómu kyslíka

Pre tento výpočet tiež použite multiplicitu 2, ale náboj nastavte na +1.

4.6 Ionizačná energia, elektrónová afinita, Mullikenova elektronegativita

- Z celkových energií tripletu a kationu **určte ionizačnú energiu**; vyjadrite ju v eV na 3 desatinné miesta.
- Podobne z celkových energií tripletu a aniónu **určte elektrónovú afinitu**.
- Určte **Mullikenovu elektronegativitu** EN, nájdite v dostupných zdrojoch príslušnú experimentálnu hodnotu a obe zapíšte. **Expt. údaje vpíšte aj pre IE a EA.**

Pozn.: Ak budú expt. údaje pre nenulovú teplotu, nevadí; to tam len poznamenajte. Expt. údaje prepočítajte na eV (ak by neboli v eV).

4.7 Optimalizácia geometrie molekuly alebo atómov kryštálu

V atomistických výpočtoch je zvyčajne používané **Bornovo-Oppenheimerovo priblíženie**. Podľa neho energiu danej molekuly alebo sústavy atómov v kryštálovej bunke môžeme považovať za funkciu súradníc jej atómov:

$$E = E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (1)$$

kde N je celkový počet atómov. Je to energia v zmysle potenciálnej; nie je v nej zahrnutá kinetická energia pohybu atómov.⁸ Kinetickú energiu atómov pri optimalizácii geometrie ani nepotrebujeme uvažovať. Pod optimalizáciou geometrie máme na mysli výpočet, ktorým určíme geometriu s čo najmenšou energiou. Keďže každá súradnica má tri karteziánske zložky, tak taká potenciálna energia je funkciou $3N$ elementárnych súradníc. V optimalizačných metódach sa využívajú prvé, prípadne aj druhé derivácie funkcie, ktorú treba minimalizovať; tu je to práve energia E . Jej záporne vzaté prvé derivácie majú význam síl na jednotlivé atómy (môžeme povedať, že na ich jadrá). Sila na atóm a je mínus gradient potenciálnej energie:

$$\vec{F}^{(a)} = -\vec{\nabla}_a E \quad (2)$$

čo podrobne znamená

$$F_x^{(a)} = -\frac{\partial E}{\partial x_a}, \quad F_y^{(a)} = -\frac{\partial E}{\partial y_a}, \quad F_z^{(a)} = -\frac{\partial E}{\partial z_a} \quad (3)$$

V minime funkcie E musí platiť, že všetky tie parciálne derivácie sú nulové, čo fyzikálne znamená, že sily sú nulové.

4.7.1 Výpočet molekuly vody pri danej geometrii

Toto je prípravný výpočet, pri ktorom sa jadrá nehýbu. Počítame teda energiu podobne, ako sme vyššie robili pre jeden atóm. Okrem energie vypočítame aj vlnové funkcie. Z nich potom neskôr naštartuje optimalizáciu geometrie. Nie je nutné začínať optimalizáciu geometrie takýmto prípravným výpočtom, ale neraz je to praktické najmä pre väčšie sústavy. Po anglicky sa takýto druh výpočtu nazýva *single-point calculation* (SPC), lebo ide o výpočet pre jedinú geometriu, teda pre jedinú $3N$ -zložkovú geometrickú konfiguráciu. Vypočítame ním energiu, prípadne aj iné veličiny, ako napr. sily na jadrá a elektrický dipólový moment.

Vytvorte si priečinok nazvaný napr. **h2o** a v ňom podpriečinok **1-SPC**. Číslo 1 tam označuje poradie výpočtov, lebo neskôr budeme ešte robiť aj ďalší. **Vymyslite si nejaké približné súradnice atómov molekuly H₂O tak, aby tá molekula bola zhruba v strede kockovej bunky o strane 12 Å. Súradnice najprv zapíšte do ASCII súboru formátu XYZ a súbor si prezrite pomocou vhodného prehliadača**, napr. Jmol. Taký XYZ súbor, nazvime ho povedzme **GEO_INI.xyz**; môže vyzeráť napr. takto:

```
3
molekula H2O zhruba centrovana v kockovej bunke o strane 12 A
O    6.0 6.0 6.0
H    tiež tri súradnice
H    tiež tri súradnice
```

⁸Je v nej skryté zahrnutá okrem iného aj kinetická energia elektrónov, ale o elektrónoch predpokladáme, že v každom okamihu sú v takom stave, aby ich energia bola čo najmenšia. V programoch ako CP2K sa energia E nazýva „total energy“, lebo jej výpočet zahŕňa aj počítanie s elektrónmi a s ich kinetickou energiou a ďalšími zložkami energie, napr. s elektrostatickou.

Súradnice sú v Å; tak tomu u XYZ súborov je vždy. **Zostavte aj vstupný súbor pre CP2K** úplne podobný tomu, aký ste používali pre bezspinový výpočet atómu kyslíka. Vymyslené súradnice do neho zapíšte, ako je to na príklade ukázané nižšie. A keďže už ide o molekulu, môžeme sa zaujímať o sily na atómy. Na vhodné miesto vstupného súboru teda pridáme výpis síl. Celý vstupný súbor bude teda skrátene vyzeráť takto (ale tie súradnice si vhodne zvolíte):

```
&GLOBAL
  PROJECT  voda
  RUN_TYPE  ENERGY_FORCE
  PRINT_LEVEL  MEDIUM
&END GLOBAL

&FORCE_EVAL

  METHOD  Quickstep

  &SUBSYS
    &KIND  O
      ELEMENT  O
      POTENTIAL  GTH-PBE-q6
      BASIS_SET  TZVP-MOLOPT-GTH
    &END KIND
    &KIND  H
      ELEMENT  H
      POTENTIAL  GTH-PBE-q1
      BASIS_SET  TZVP-MOLOPT-GTH
    &END KIND
    &CELL
      ABC  12.0  12.0  12.0
      PERIODIC  NONE
    &END CELL
    &COORD
O      6.0 6.0 6.0
H      tiež tri súradnice
H      tiež tri súradnice
    &END COORD
  &END SUBSYS

  &DFT
    (ako pre kyslík v bezspinovom výpočte)
  &END DFT

  &PRINT
    &FORCES
      FILENAME  FORCES
    &END FORCES
  &END PRINT

&END FORCE_EVAL
```

Spustíte výpočet a pozrite sa, aké súbory vznikli a čo je v nich.

4.7.2 Optimalizácia (relaxácia) geometrie molekuly vody

Spravte optimalizáciu geometrie molekuly vody. V priečinku h2o vytvorte teraz podpriechinok nazvaný napr. 2-GOpt, skopírujte do neho súbor voda-RESTART.wfn z predošlého (SPC) výpočtu a vytvorte vstupný súbor pre

CP2K potrebný pre optimalizáciu geometrie: Skopírujte sem vstupný súbor z SPC, vhodne upravte odsek **GLOBAL** a pridajte do súboru odsek **MOTION**. Horná časť súboru teda potom môže vyzeráť takto:

```
&GLOBAL
  PROJECT   voda
  RUN_TYPE  GEO_OPT
  PRINT_LEVEL  LOW
&END GLOBAL

&MOTION

  &GEO_OPT
    OPTIMIZER  BFGS
    MAX_ITER   50
    MAX_FORCE  1.0E-5
    &BFGS
      USE_MODEL_HESSIAN  T
      RESTART_HESSIAN   F
      &RESTART  SILENT
      &END RESTART
      TRUST_RADIUS  0.10
    &END BFGS
    &PRINT
      &PROGRAM_RUN_INFO
      &END PROGRAM_RUN_INFO
    &END PRINT
  &END GEO_OPT

  &PRINT
    &RESTART
    &END RESTART
    &RESTART_HISTORY  OFF
    &END RESTART_HISTORY
  &END PRINT

&END MOTION

&FORCE_EVAL
(atd)
```

(Ďalej skoro všetko ako pre výpočet s pevnou geometriou, ale pre **SCF_GUESS** nastavte voľbu **RESTART**, aby ste využili už vypočítané (zo optimalizovaného) vlnové funkcie z predošlého výpočtu.)

Do dokumentu s vypracovaním vložte obrázok finálnej geometrie a napíšte, aké vyšli dĺžky väzieb a aký uhol a o koľko (v eV) klesla energia oproti začiatkovej štruktúre. Ak niekde nájdete experimentálne údaje o dĺžke väzieb a uhle pre plynnú fázu (paru), vpište aj tie.

Pre optimalizáciu geometrie nerobte výpočty a výpisy orbitálov; asi by sa robili v každom kroku a bolo by to zbytočné. Môžete však po zo optimalizovaní spraviť SPC pre optimálnu geometriu, pričom to odporúčame spraviť pomocou reštartu vlnových funkcií, aby ste ušetrili výpočtový čas. V tomto SPC teda môžete spraviť aj výpočet tých tzv. jednočasticových hladín (teda vlastných energií) a príslušných orbitálov.

4.8 Kryštál diamantu

Kryštál je periodická štruktúra, v ktorej jednočasticové stacionárne elektrónové stavy majú tvar Blochových vln $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$. Okrem polohového vektora je tam teda aj vektor $\vec{k}$. Vo všeobecnosti je potrebné výpočty periodických

štruktúru robíť tak, že pritom počítame vlnové funkcie na istej mreži $\vec{k}$ vektorov, stručne sa povie k-bodov, povedzme z prvej Brillouinovej zóny. Ak je však simulačná alebo kryštálová bunka, ktorá sa periodicky opakuje, veľmi veľká, príslušná Brillouinova zóna (BZ) bude veľmi malá. Taká malá, že aj rozsah $\vec{k}$ vektorov bude veľmi malý a hodnota $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ ako funkcia $\vec{k}$ sa v rámci BZ zmení len nepatrne, zanedbateľne. Pre veľké simulačné bunky teda bude stačiť počítať len s jednou hodnotou vektora $\vec{k}$. Najjednoduchšie je použiť hodnotu $\vec{k} = \vec{0}$, ktorá sa nazýva Γ bod. Jej výhodou okrem zrejmej číselnej jednoduchosti je, že príslušné Blochove vlny sa vtedy dajú konštruovať ako reálne funkcie. Typické lineárne rozmery bunky potrebné na to, aby sme vystačili len s Γ bodom, sú aspoň 10 Å; ak však môžeme, treba bunku zväčšiť na lineárne rozmery veľké aspoň 12 Å.

CP2K síce vie robiť aj niektoré výpočty s nenulovými k-bodmi, ale nie je v tejto oblasti šampiónom; nie je to kód špecializovaný na kryštály. Preto aj v našom cvičení radšej použijeme veľkú bunku i za cenu veľkej výpočtovej náročnosti. Tak či onak vo väčšine praktických výskumných výpočtov je potrebná veľká bunka, lebo v takých výpočtoch chceme počítať nielen ideálne kryštály, ale napr. aj vplyvy vakancií, prímiesí a pod. Pre počítanie s takýmito poruchami potrebujeme dosť veľkú bunku, aby sa jednotlivé periodicky sa opakujúce poruchy navzájom príliš neovplyvňovali.

4.8.1 Príprava začiatkovej geometrie

Pre vizualizáciu periodických kryštálových štruktúr odporúčame používať formát s relatívnymi súradnicami atómov udávanými voči vektorom danej bunky. Zároveň nech je to formát rozpoznávaný vizualizačnými programami, napr. Jmol-om. Jeden z takých formátov bol zavedený pre komerčný balík VASP [11]. Príslušné súbory majú názvy ako napr. POSCAR (bez prípony); koncové CAR býva pre ne spoločné. Tak to nazývame formát VASP alebo CAR a pod., ale nie .car, lebo to je ešte iný formát, ktorý sa používa v programe DMol3. Okrem formátu VASP/CAR by sme mohli používať aj kryštalografický formát .cif, ale ten je zložitejší, tak radšej uprednostníme VASP/CAR.

Elementárnu kubickú bunku diamantu skonštruujeme napr. pomocou údajov z výbornej a odporúčanej knihy Charlesa Kittela [12], ktorá svojho času vyšla dokonca aj v slovenskom alebo českom vydaní. V anglickom je popis diamantu na str. 19, obr. 24, 25.

Vytvorte si priečinok s názvom **diamant** a v ňom podpriečinok s názvom povedzme **0-VyrobZacStrukt**. **V posledne menovanom podpriečinku vytvorte ASCII súbor s názvom povedzme ElemBunka_CAR, do ktorého vo formáte VASP/CAR zapíšete kryštálovú štruktúru elementárnej bunky diamantu.** Súbor bude vyzeráť takto:

```
diamant, elementarna bunka
3.56
1.00  0.00  0.00
0.00  1.00  0.00
0.00  0.00  1.00
C
8
Direct
0.00  0.00  0.00
0.25  0.25  0.25
0.00  0.50  0.50
0.25  0.75  0.75
0.50  0.00  0.50
0.75  0.25  0.75
0.50  0.50  0.00
0.75  0.75  0.25
```

Hodnota 3.56 predstavuje mriežkovú konštantu vyjadrenú v Å. Ak sa chcete o formáte VASP/CAR dozvedieť viac, odporúčame navštíviť príslušnú voľne dostupnú dokumentáciu. **Zvizualizujte túto elementárnu bunku programom Jmol.**

4.8.2 Výpočet celkovej energie danej štruktúry

Toto teda bude *single-point* výpočet (SPC). Vytvorte preň podpriechinok s názvom povedzme **diamant/1-SPC**. V tomto podpriechinku **vytvorte vstupný súbor cp2k.inp taký, aby sa v ňom daná elementárna bunka replikovala v každom rozmere tri krát**. Budeme teda robiť výpočet so **superbunkou** s objemom 27 elementárnych buniek. Vektory superbunky teda budú mať dĺžky 10,68 Å a atómov v nej bude $27 \times 6 = 216$. Je dosť práce počítať a zapísať do súboru toľko súradníc, ale CP2K má našťastie možnosť, ako sa tomu vyhnúť a vystačiť so zápisom len súradníc v rámci elementárnej bunky a tú nasledne nechať programu zreplikovať. Je to ilustrované v nasledujúcom vstupnom súbore, ktorý si na počítači v podpriechinku 1-SPC vytvorte:

```
&GLOBAL
  PROJECT   diamant
  RUN_TYPE  ENERGY_FORCE
  PRINT_LEVEL MEDIUM
&END GLOBAL

&FORCE_EVAL

  METHOD Quickstep

&SUBSYS
  &KIND C
    ELEMENT C
    POTENTIAL GTH-PBE-q4
    BASIS_SET DZVP-MOLOPT-GTH-q4
  &END KIND
  &CELL
    ABC 3.56 3.56 3.56
    MULTIPLE_UNIT_CELL 3 3 3
  &END CELL
  &TOPOLOGY
    MULTIPLE_UNIT_CELL 3 3 3
  &END TOPOLOGY
  &COORD
    SCALED
C   0.00 0.00 0.00
C   0.25 0.25 0.25
C   0.00 0.50 0.50
C   0.25 0.75 0.75
C   0.50 0.00 0.50
C   0.75 0.25 0.75
C   0.50 0.50 0.00
C   0.75 0.75 0.25
    &END COORD
  &END SUBSYS

&DFT

  POTENTIAL_FILE_NAME GTH_POTENTIALS
  BASIS_SET_FILE_NAME BASIS_MOLOPT

  &QS
    EPS_DEFAULT 1.0E-14
  &END QS
```

```

&MGRID
  NGRIDS 4
  CUTOFF 280
  REL_CUTOFF 50
&END MGRID

&XC

  &XC_FUNCTIONAL PBE
  &END XC_FUNCTIONAL

  &VDW_POTENTIAL
  POTENTIAL_TYPE PAIR_POTENTIAL
  &PAIR_POTENTIAL
  TYPE DFTD3
  PARAMETER_FILE_NAME dftd3.dat
  REFERENCE_FUNCTIONAL PBE
  R_CUTOFF 20.0
  &END PAIR_POTENTIAL
  &END VDW_POTENTIAL

&END XC

&SCF
  SCF_GUESS ATOMIC
  EPS_SCF 1.0E-7
  MAX_SCF 200
  &OUTER_SCF
  EPS_SCF 1.0E-7
  MAX_SCF 5
  &END OUTER_SCF
  &OT
  MINIMIZER DIIS
  PRECONDITIONER FULL_KINETIC
  &END OT
  &PRINT
  &RESTART
  BACKUP_COPIES 3
  &EACH
  QS_SCF 100
  &END EACH
  &END RESTART
  &RESTART_HISTORY OFF
  &END RESTART_HISTORY
  &END PRINT
&END SCF

&END DFT

&PRINT
  &FORCES
  FILENAME FORCES
  &END FORCES
&END PRINT

```

```
&END FORCE_EVAL
```

Všimnime si, že tu už chýba PERIODIC NONE. Mohli by sme napísať PERIODIC XYZ, ale to je default, takže to pre stručnosť vynecháme. **Spustite výpočet, choďte robiť niečo iné** (môže bežať aj celý deň). Rátajte s tým, že počítač sa pri tom môže poriadne zahrievať, tak dajte pozor, aby neboli zakryté ventilačné štrbiny a pod. Keď výpočet dobehne, **prezrite si vytvorené súbory**.

4.8.3 Výpočet optimálnej mriežkovej konštanty

Hodnota $a_{\text{expt}} = 3,56 \text{ \AA}$, ktorú sme použili v SPC, bola zistená experimentálne. Vyskúšajme, či ju s CP2K aspoň približne potvrdíme. Na to treba spraviť optimalizáciu (relaxáciu) bunky, v našom prípade superbunky. V tomto výpočte teda vektory bunky nebudú pevné; len prikážeme, aby sa zachovávala kubická symetria. Atómom pri relaxácii tiež dovolíme hýbať sa, čiže okrem optimalizácie bunky budeme robiť aj bežnú optimalizáciu geometrie. **Vytvorte si podpriechinok diamant/2-RelaxVsetko, skopírujte doň súbory cp2k.inp a diamant-RESTART.wfn z podpriechinka diamant/1-SPC a upravte súbor cp2k.inp takto:**

- (1) Nastavte SCF_GUESS na voľbu **RESTART**.
- (2) Hornú časť súboru editujte, aby obsahovala toto:

```
&GLOBAL
  PROJECT   diamant
  RUN_TYPE  CELL_OPT
  PRINT_LEVEL  LOW
&END GLOBAL

&MOTION

  &CELL_OPT
    OPTIMIZER  BFGS
    EXTERNAL_PRESSURE  1.01325
    KEEP_SYMMETRY
    TYPE  DIRECT_CELL_OPT
    MAX_ITER  50
    MAX_FORCE  1.0E-4
    PRESSURE_TOLERANCE  5.0
    &BFGS
      USE_MODEL_HESSIAN  F
      RESTART_HESSIAN  F
      &RESTART
      &END RESTART
    &END BFGS
    &PRINT
      &CELL
      &END CELL
      &PROGRAM_RUN_INFO
      &END PROGRAM_RUN_INFO
    &END PRINT
  &END CELL_OPT

  &PRINT
    &RESTART
    &END RESTART
    &RESTART_HISTORY  OFF
    &END RESTART_HISTORY
```

```

&END PRINT

&END MOTION

&FORCE_EVAL

    METHOD Quickstep
    STRESS_TENSOR ANALYTICAL

    &SUBSYS
        &KIND C
        ELEMENT C
(atd)

```

Všimnite si, že pribudla aj položka STRESS_TENSOR. Odsek pre výpis síl na spodku súboru vymažte; aj bez toho budú výpisy dosť informatívne. **Spustite výpočet**; mal by trvať výrazne kratšie než ten predošlý, ale nebude to len zopár minút. **Po skončení výpočtu sa pozrite, o koľko klesla celková energia oproti tej z SPC a ako sa zmenil mriežkový parameter**; jeho hodnotu zistíte predelením zoptimalizovaného superbunkového vektora číslom 3. **Pozrite si vygenerované súbory a ručným skopírovaním jedného z nich a jeho následnými úpravami vytvorte súbor GEO_FIN_CAR so zoptimalizovanou kryštálovou štruktúrou. Dajte si ju zobraziť programom Jmol.**

Literatúra

- [1] THOMAS D. KÜHNE *et al.*: *CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations*, The Journal of Chemical Physics, **152**, (2020).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review **136**, B864 (1964).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review **140**, A1133 (1965).
- [4] Robert G. Parr, Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University Press, New York 1989).
- [5] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (editori), LECTURE NOTES IN PHYSICS, *A Primer in Density Functional Theory*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003).
- [6] Frank L. Pilar, *Elementary quantum chemistry*, 2. vydanie (McGraw-Hill Pub. 1990, New York; Dover 2001, Mineola).
- [7] Atilla Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern quantum chemistry* (Dover publications, inc., Mineola, 1996).
- [8] Richard M. Martin, *Electronic Structure*, (Cambridge University Press, Cambridge 2004).
- [9] Martin Konôpka, *Elektrónová štruktúra látok (dokument ku prednáške a cvičeniam)*.
- [10] *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*, <https://jmol.sourceforge.net/>
- [11] *The Vienna Ab initio Simulation Package: atomic scale materials modelling from first principles*, <https://www.vasp.at/>
- [12] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6. vydanie (John Wiley & Sons, Inc., New York 1986).

Obsah

1	Úvod	1
2	Bázy	1
3	CP2K/Quickstep	2
3.1	Spúšťanie programu	2
4	Úlohy	3
4.1	Energia <i>versus</i> báza	4
4.2	Singletný stav atómu kyslíka	5
4.3	Tripletný stav atómu kyslíka	7
4.4	Anión atómu kyslíka	8
4.5	Katión atómu kyslíka	8
4.6	Ionizačná energia, elektrónová afnita, Mullikenova elektronegativita	9
4.7	Optimalizácia geometrie molekuly alebo atómov kryštálu	9
4.7.1	Výpočet molekuly vody pri danej geometrii	9
4.7.2	Optimalizácia (relaxácia) geometrie molekuly vody	10
4.8	Kryštál diamantu	11
4.8.1	Príprava začiatkovej geometrie	12
4.8.2	Výpočet celkovej energie danej štruktúry	13
4.8.3	Výpočet optimálnej mriežkovej konštanty	15