

Zadanie domowe 3.

Proszę przesłać notatnik z rozwiązaniem tego zadania **ORAZ** raportem w formie pliku pdf (wstęp, opis wykonanych czynności, wyniki, wnioski i komentarze) do prowadzącego grupę ćwiczeniową. Za tą pracę domową można otrzymać łącznie 10 punktów. Proszę nie zapomnieć odpowiednio nazwać plików. W nazwach plików proszę nie używać polskich znaków i spacji.

Wstęp

Celem zadania jest porównanie wyników obliczeń przeprowadzonych kilkoma metodami chemii kwantowej z referencyjnymi wartościami eksperymentalnymi.

Polecenia

Proszę:

- Przeprowadzić obliczenia energii całkowitej metodą RHF dla sześciu punktów krzywej energii potencjalnej dimeru litu w podstawowym stanie elektronowym (dla $R = 4.50, 4.75, 5.00, 5.25, 5.50, 5.75$ bohra). Linki do potrzebnych plików znajdują się na końcu tego dokumentu,
- Obliczyć poprawki MP2 do energii w każdym z tych punktów:
 - Używając energii orbitalnych i macierzy współczynników MO uzyskanych z wykonanej procedury RHF,
 - Używając energii orbitalnych i macierzy współczynników MO z zewnętrznego źródła (linki podane na ostatniej stronie). Proszę przyjąć, że powyższe, zewnętrzne wielkości są **dokładnie** uzbieżnione.
- Obliczyć energię oddziaływania układu w każdym punkcie,
- Obliczyć wkład energii korelacji MP2 (obliczonej z obydwoma zestawami energii i współczynników z osobna) do energii oddziaływania,
- Interpolować uzyskane punkty trzech krzywych energii oddziaływania w funkcji R , a następnie znaleźć położenia minimów r_0 i głębokości studni D_e , zrobić rysunek uzyskanych krzywych w przedziale $[4.50, 5.75]$, skomentować go,
- Do każdej krzywej osobno dopasować potencjał Morse'a, jeżeli krzywa jest wiążąca. Użyć uprzednio wyznaczonych r_0 i D_e jako odpowiednie parametry krzywej – z fitu wyznaczyć tylko wartość ostatniego parametru,
- Dla każdego z tak otrzymanych potencjałów proszę wyznaczyć wartość energii drgań zerowych (ZPE) oraz energię wiązania (D_0), porównać z danymi eksperymentalnymi zamieszczonymi dalej w poleceniu, opisać podobieństwa i różnice oraz skąd mogą wynikać,
- Przeanalizować uzyskane krzywe energii potencjalnej, omówić podobieństwa/różnice oraz opisać, skąd mogą wynikać,
- Jeżeli jakaś krzywa nie jest wiążąca, proszę opisać dlaczego. Proszę również zwrócić uwagę na uzbieżnienie energii MP2 uzyskanej ze współczynników MO i energii orbitalnych z RHF oraz ze źródła zewnętrznego.
 - Zarówno uzbieżnienie energii MP2, jak i cechy krzywej energii potencjalnej powinny być dobrze widoczne na rysunku z podpunktu 5.
 - Proszę również policzyć różnicę $|\text{CC}^{\text{RHF}}| - |\text{CC}^{\text{exact}}|$, gdzie CC^{RHF} są współczynnikami MO z punktu 2a, zaś CC^{exact} z 2b i skomentować różnice/podobieństwa.
- Napisać podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych obliczeń.

Podpowiedzi

- W obliczeniach proszę używać jednostek atomowych,
- Porównywać wielkości można w dowolnych jednostkach ($\text{cm}^{-1}, \text{eV}, \text{a.u.}$),
- Przelicznik jednostki masy na jednostki atomowe wynosi: $1 \text{amu} = 1822.888484264544 \text{ a.u.}$,
- Nie wszystkie krzywe, które Państwo uzyskają muszą wyjść wiążące! Proszę na to zwrócić uwagę.

RHF

- Proszę upewnić się, że wektory MO są odpowiednio uzbieżnione. Aby to zrobić, można na przykład dokonać jeszcze 100 dodatkowych iteracji SCFu po uzbieżnieniu się energii. Można też dodać dodatkowy warunek uzbieżnienia – w każdej iteracji sprawdzać, czy maksymalny element różnicy macierzy gęstości z danej (i) i poprzedniej ($i - 1$) iteracji jest mniejszy niż zadany threshold. Threshold powinien być rzędu 10^{-8} .

Potencjał Morse'a

Przypominamy, że potencjał Morse'a ma postać:

$$V(r) = D_e \left(\left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2 - 1 \right), \quad (1)$$

gdzie D_e jest głębokością studni, r_e odległością równowagową oraz

$$a = \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \omega_e, \quad (2)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (3)$$

$$(4)$$

Energia v -tego stanu wibracyjnego wynosi:

$$E_v = \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} a \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{a^2}{2\mu} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5)$$

- Parametrem fitu może być wielkość a albo ω_e .

Dane Referencyjne

Poniżej znajduje się tabela z referencyjnymi wartościami dla stanu podstawowego ($X^1\Sigma_g$) dimeru litu 7,7-Li₂:

Własność	Wartość
r_e	2.6730 Å
ZPE	175.7 cm ⁻¹
D_0	8516.768 cm ⁻¹

Energie atomowe

Energie atomowe są niezbędne do policzenia energii oddziaływania metodą supermolekularną:

$$E^{\text{int}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}}, \quad (6)$$

gdzie E_{A} i E_{B} są energiami atomowymi w bazie dimeru. Nie muszą państwo przeprowadzać obliczeń dla atomów (proszę zauważyć, że atom litu jest otwartopowłokowy, więc żadna z omawianych na zajęciach metod się nie tu nie będzie nadawać). Przyjmujemy w przybliżeniu, że energie atomowe w bazie dimeru nie zmieniają się z odległością R (pomijamy błąd superpozycji bazy BSSE). Proszę przyjąć, że energie atomowe Li₂ w bazie ETCC2 wynoszą:

Metoda	Energia [a.u.]
RHF	-7.4327206225
MP2	-7.4695115931

Linki

Pliki jedno- i dwu-elektronowe:

- http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/kkosc/mp2/file1E_li2_etcc2_450.dat (i analogicznie: 475, 500...)
- http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/kkosc/mp2/file2E_li2_etcc2_450.dat (i analogicznie: 475, 500...)

Uzbieżnione wektory MO i energie orbitalne:

- http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/kkosc/mp2/CC_exact_450.dat (i analogicznie: 475, 500...)
- http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/kkosc/mp2/En0rb_exact_450.dat (i analogicznie: 475, 500...)