

Ćwiczenie 3. *bis* Metoda RHF dla molekuly wody.

Dodatkowe zadania do wykonania

- Wyświetl uzbieżnione energie orbitalne. Zidentyfikuj orbitale HOMO i LUMO. Podaj błąd procentowy pomiędzy potencjałem jonizacji wyznaczonym z twierdzenia Koopmansa względem wartości dokładnej ($IP_{\text{exact}} = 12.621$ eV, *NIST Chemistry Webbook* → *Formula* → *Gas phase ion energetics data*).
- Sporządź wykres zależności energii RHF od iteracji, konkretnie: przedstaw logarytm różnicy między energią w i -tej iteracji a energią uzbieżnioną (np. wykorzystując komendę `Append`).
- Wykorzystując otrzymaną macierz gęstości \mathbf{D} , możemy wyznaczyć moment dipolowy molekuly (w jednostkach atomowych):

$$\mu = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha} + \langle \mu \rangle_{\text{el}},$$

gdzie Z_{α} jest ładunkiem jądra, R_{α} odległością pomiędzy jądrem α a początkiem układu współrzędnych, natomiast $\langle \mu \rangle_{\text{el}}$ oznacza średnią wartość operatora momentu dipolowego z elektronową funkcją falową Ψ . W praktyce możemy wybrać początek układu współrzędnych w środku ładunku molekuly, dzięki czemu wkład jądrowy do momentu dipolowego znika (suma \sum_{α} się zeruje). Wkład elektronowy możemy łatwo obliczyć, korzystając z reguły Slatera-Condona. Dla z -owej składowej operatora:

$$\langle \mu_z \rangle_{\text{el}} = \langle \Psi | \mu_z | \Psi \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | \mu_z | \varphi_i \rangle = \sum_i \sum_{mn} c_{mi}^* \langle \chi_m | \mu_z | \chi_n \rangle c_{ni} = \text{Tr}(\mathbf{D} \mathbf{d}_z)$$

Potrzebne nam elementy macierzowe $\langle \chi_m | \mu_z | \chi_n \rangle$: http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/hapka/dmz_math.dat. Wartość eksperymentalna to $\mu = 1.855$ D.