

Ćwiczenie 5. Energia oddziaływania dimeru He.

Wstęp

Energia oddziaływania zdefiniowana jest jako:

$$E_{\text{int}}(\mathbf{R}) = E_{ABC\dots}(\mathbf{R}) - [E_A(\mathbf{R}) + E_B(\mathbf{R}) + E_C(\mathbf{R}) + \dots], \quad (1)$$

gdzie \mathbf{R} oznacza konfigurację jąder w układzie, $E_{ABC\dots}(\mathbf{R})$ jest energią elektronową całego układu, natomiast $E_X(\mathbf{R})$ ($X = A, B, C, \dots$) to energie elektronowe podukładów obliczone przy tych samych położeniach jąder, co w układzie oddziałującym. W przypadku dimeru:

$$E_{\text{int}}(\mathbf{R}) = E_{AB}(\mathbf{R}) - E_A(\mathbf{R}) - E_B(\mathbf{R}). \quad (2)$$

Tzw. metoda supermolekularna obliczenia energii oddziaływania polega na bezpośrednim zastosowaniu definicji (1). Badając dimer helu przekonamy się, że wkład energii korelacji elektronowej do energii oddziaływania jest kluczowy. W tym celu obliczymy krzywą energii potencjalnej dwoma poznanymi metodami: Hartree-Focka oraz MP2. Obliczenia niezbędnych całek jedno- i dwuelektronowych przeprowadzone zostały w bazie aug-cc-pVDZ składającej się z 9 prymitywnych funkcji GTO na każdym atomie helu: 3 orbitali s , 2 orbitali p .

Polecenia

- Przeprowadzić obliczenia energii całkowitej metodami RHF oraz MP2 dla jedenastu punktów krzywej energii potencjalnej dimeru helu w podstawowym stanie elektronowym (dla $R = 5.2, 5.4, \dots, 7.2$ bohra). Potrzebne pliki całkowite znajdują się pod adresem:

– http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/hapka/int/He2_5.2.h5
(i analogicznie: `He2_5.4.h5`, `...`, `He2_7.2.h5`).

Każdy plik zawiera całki nakrywania \mathbf{S} (oznaczone `OVERLAP`), całki z operatorem energii kinetycznej (`KINETIC`) i energii potencjalnej (`ELECPOT`) oraz całki dwuelektronowe (`ERI`).

- W celu obliczenia energii oddziaływania proszę przyjąć, że energie atomów He w bazie aug-cc-pVDZ wynoszą:

| Metoda | Energia [a.u.] |
|--------|-----------------|
| RHF | -2.855704667710 |
| MP2 | -2.882667179345 |

Energję oddziaływania proszę podać w Kelvinach: $1 \text{ Hartree} = 3.15774646 \cdot 10^5 \text{ K}$.

- Wykonać wykres uzyskanych energii w zależności od odległości, korzystając z polecenia `ListPlot`.
- Wykonać interpolację uzyskanych punktów krzywych energii oddziaływania w funkcji R (`Interpolation[tablica, Method->"Spline"]`). Wykreślić uzyskane krzywe. Dla krzywej otrzymanej metodą MP2 znaleźć położenie minimum R_0 i głębokość studni D_e (`FindMinimum`). Porównaj uzyskane dane z wartościami dokładnymi: $R_0 = 5.6$ bohr, $D_e = 11.002 \text{ K}$.

Podpowiedzi:

- Zapisanie potrzebnych plików całkowitych na dysku przyspieszy obliczenia.
- Proszę przyjąć próg zbieżności energii 10^{-12} a.u.
- Wygodnie jest sporządzić tablicę zawierającą listę plików całkowitych (np. `pliki`). Następnie procedury RHF i MP2 można umieścić w zewnętrznej pętli po tej tablicy (`For[i=1, i <= Length[pliki], i++, ...]`), w każdym przebiegu pętli wczytując odpowiednie macierze z pliku, np.:

```
Import["http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/hapka/int/" <> ToString[pliki[[i]], "Datasets", "OVERLAP"]
```
- Należy pamiętać, aby w każdym kroku pętli po plikach obliczać energię odpychania jąder V_{nn} .