

Ćwiczenie 4

Energia korelacji w układach dwuelektronowych

Celem ćwiczenia jest zbadanie w jaki sposób zachowuje się energia korelacji w układach dwuelektronowych gdy jest ona obliczana w rodzinie skończonych baz gaussowskich o rosnącym rozmiarze/jakości. W szczególności, naszym zadaniem będzie określenie w jaki sposób energia korelacji zbiega z rozmiarem bazy do dokładnej wartości energii korelacji dla danego układu (czyli do tak zwanej granicy bazy zupełnej).

Będziemy rozpatrywali trzy układy dwuelektronowe:

- atom helu w najniższym stanie singletowym 1^1S — stan podstawowy helu,
- atom helu w najniższym stanie trypletowym 2^3S — pierwszy stan wzbudzony helu,
- cząsteczka wodoru w najniższym stanie singletowym $X^1\Sigma_g^+$, dla odległości $r_{\text{HH}} = 1.4$ bohr.

Energię korelacji w skończonej bazie X definiujemy jako różnicę energii układu obliczonej dokładną metodą przy użyciu bazy X , i energii układu obliczonej (także z daną bazą X) metodą, która z definicji nie uwzględnia korelacji ruchów elektronów, czyli metodą Hartree-Focka

$$E_{\text{corr}}(X) = E(X) - E_{\text{HF}}(X). \quad (1)$$

Rozpatrywane w ćwiczeniu układy to układy dwuelektronowe, więc ich dokładną energię (w danej bazie) można obliczyć używając metody CISD lub CCSD. Obie metody przy opisie korelacji elektronowej uwzględniają wszystkie wzbudzenia pojedyncze i wszystkie wzbudzenia podwójne z wyznacznika Hartree-Focka, a w układzie, w którym znajdują się tylko dwa elektrony, są to jedyne możliwe wzbudzenia.

Najbardziej popularną rodziną baz gaussowskich, zapewniającą systematycznie coraz lepszy opis korelacji i umożliwiającą dość dobrą ekstrapolację uzyskanych energii korelacji do granicy bazy zupełnej, jest rodzina konsystentnych korelacyjnie baz Dunninga. Dla atomów H-He składają się one z jednego kontraktu funkcji s zapewniającego dobry opis Hartree-Fockowskiego orbitalu $1s$, i z coraz większej ilości funkcji polaryzacyjnych o wyższych momentach pędu. Są one nazywane *cc-pVXZ* (*correlation consistent – polarized Valence X-tuple Zeta*). Rozmiar/jakość danej bazy definiuje **liczba kardynalna** X , która może przyjmować wartości, $X = D, T, Q, 5, 6, \dots$. Skład i rozmiar poszczególnych baz Dunninga dla atomów H-He przedstawia poniższa tabela.

X (numerycznie)	baza	skład	ilość funkcji na atom
2	cc-pVDZ	$2s1p$	5
3	cc-pVTZ	$3s2p1d$	14
4	cc-pVQZ	$4s3p2d1f$	30
5	cc-pV5Z	$5s4p3d2f1g$	55
6	cc-pV6Z	$6s5p4d3f2g1h$	91

Funkcje polaryzacyjne w bazach *cc-pVXZ* mają, szczególnie w przypadku wyższych momentów pędu, dość duże wykładniki. Dlatego bazy te niezbyt dobrze nadają się do opisu innych własności (energie cząsteczek, energie oddziaływania, polaryzowalności) niż energie korelacji dla wolnych atomów w stanach

podstawowych. Dlatego często używa się rozszerzonych (*augmented*, aug-) i podwójnie rozszerzonych (*double augmented*, d-aug-) baz Dunninga. Powstają one przez dodanie zestawu jednej (aug-) lub dwóch (d-aug-) funkcji dyfuzyjnych o małych wykładnikach dla każdego momentu pędu już obecnego w bazie, na przykład

$$\text{aug-cc-pVQZ} = \text{cc-pVQZ} + 1s1p1d1f.$$

Baza aug-cc-pVQZ ma łącznie 46 funkcji na atom.

Wykonanie obliczeń:

Obliczenia wykonujemy programem Gaussian 03, korzystając z nakładki WebMO.

1. W oknie głównym wybieramy `New Job` → `Create New Job`.
2. W edytorze WebMO rysujemy interesującą nas cząsteczkę. Naciskamy `continue` (strzałka w prawym dolnym rogu okna).
3. Wybieramy obliczenia programem `Gaussian`. Naciskamy `continue`.
4. W oknie `Configure Gaussian Job Options` dokonujemy koniecznych zmian.
 - (a) zakładka `Job Options`:
 - `Job Name` — nadanie obliczeniom łatwo rozpoznawalnej nazwy umożliwi ich późniejszą identyfikację, trudno rozpoznać swój job w grupie kilku o takiej samej nazwie,
 - `Calculation` — w obecnym ćwiczeniu wystarczy `Molecular Energy`,
 - `Theory` — z listy opcji wybieramy dostępną metodę `CCSD`,
 - `Basis Set` — większość interesujących nas baz jest niedostępna w liście opcji, więc wybieramy `Other` i wpisujemy nazwę ręcznie; patrz także dyskusja szczegółów obliczeń dla poszczególnych układów,
 - `Charge` — interesują nas układy neutralne więc `0`,
 - `Multiplicity` — dla singletowego atomu helu i cząsteczki wodoru wybieramy `Singlet`, a dla trypletowego atomu helu wybieramy `Triplet`.
 - (b) zakładka `Advanced`:
 - należy zawsze **odznaczyć** opcję `Include Connectivity`.
 - (c) zakładka `Preview`:
 - kiedy jest potrzeba naciskamy przycisk `Generate` i dokonujemy zmian; patrz dyskusja szczegółów obliczeń dla poszczególnych układów,
 - w obliczeniach przy użyciu baz o liczbach kardynalnych $X = 5, 6$ konieczne jest zwiększenie ilości pamięci operacyjnej dostępnej dla programu Gaussian 03; dokonujemy tego przez wstawienie jako pierwszej linii odpowiedniej komendy, np. `%mem=150MW` udostępni programowi 150 milionów słów maszynowych (około 1.1 Gb). Przykład przedstawia Załącznik 1 na stronie 6.
5. Po zakończeniu obliczeń, na głównym ekranie WebMO obok nazwy jobu pojawi się `Complete`. Wtedy wchodzimy do podglądu wyników (znak lupy). Spisujemy/umieszczamy w arkuszu Excel wyniki oznaczone jako `RHF Energy` (dla trypletowego atomu helu `UHF energy`) oraz `CCSD Energy`. Samą liczbę, bez jednostki (`Hartree`).

Obliczenia dla singletowego atomu helu

Obliczeń dokonujemy używając baz cc-pVXZ z $X = D, T, Q, 5, 6$. Bazy dla helu z $X = D-5$ są dostępne w programie, więc wystarczy je wpisać w `Job Options` → `Basis Set`. Definicję bazy cc-pV6Z trzeba wprowadzić ręcznie.

1. Definicje wszystkich standardowo używanych w obliczeniach baz gaussowskich można znaleźć na stronie <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.
2. Na układzie okresowym zaznaczamy hel.
3. W oknie z lewej strony znajdujemy odpowiednią nazwę (cc-pV6Z).
4. Pod układem okresowym w liście `Format` wybieramy `Gaussian94`.
5. Opcja `Optimized General Contractions` ma być **zaznaczona**.
6. Po naciśnięciu `Get Basis Set` otrzymujemy w nowym oknie pełną definicję bazy.
7. W nakładce WebMO przygotowujemy obliczenia z **dowolnym wyborem bazy**, przechodzimy do zakładki `Preview` i naciskamy `Generate`.
8. Modyfikujemy input: zamiast nazwy dowolnie wybranej poprzednio bazy wpisujemy `GEN`, a pod istniejący input wklejamy definicję bazy **bez** pierwszych czterech gwiazdek, ale z ostatnimi czterema gwiazdkami. Skrócony wygląd inputu przedstawia Załącznik 2 na stronie 6.

Obliczenia dla trypletowego atomu helu

Obliczeń dokonujemy używając baz d-aug-cc-pVXZ z $X = D, T, Q, 5, 6$. Żadna z nich nie jest dostępna w programie. Odpowiednie podwójnie rozszerzone bazy dla helu z $X = D-5$ można znaleźć na tej samej stronie co powyżej. Bazę d-aug-cc-pV6Z należy stworzyć z aug-cc-pV6Z.

1. Bazę aug-cc-pV6Z dla helu znajdujemy i wklejamy do inputu jak powyżej.
2. Dla każdego momentu pędu obecnego w bazie (s, p, d, f, g, h) znajdujemy dwa najmniejsze wykładniki (proszę uważać — wykładniki są dziwnie posortowane) i obliczamy wykładnik dodatkowej funkcji dyfuzyjnej ze wzoru (w wyniku wystarczą cztery cyfry znaczące)

$$\alpha_{\text{dodatkowy}} = \alpha_{\text{najmniejszy}}^2 / \alpha_{\text{drugi najmniejszy}} \quad (2)$$

3. Definicję dodatkowej funkcji wpisujemy w odpowiednim formacie do inputu. Proszę postarać się wpisać definicję dodatkowej funkcji, na przykład, p po wszystkich innych funkcjach p a przed funkcjami d .

Obliczenia dla singletowej cząsteczki wodoru

1. Przy rysowaniu cząsteczki należy ustawić odległość między atomami na $r_{\text{HH}} = 1.4$ bohr. Gaussian 03 przyjmuje odległości w angstromach, więc należy dokonać odpowiedniego przeliczenia.
2. Obliczeń dokonujemy używając baz aug-cc-pVXZ z $X = D, T, Q, 5, 6$. Dla atomu wodoru wszystkie one są dostępne w programie, więc wystarczy je wpisać w `Job Options` → `Basis Set`. Obliczenia z użyciem aug-cc-pV6Z trwają około godziny, więc należy od nich zacząć aby skończyły się w czasie zajęć.

Zagadnienia do opisu:

1. Podać dla jakich układów i w jakich bazach były dokonywane obliczenia. Dla każdej bazy podać jej skład (ilość funkcji s, p, d, \dots na jednym atomie) i całkowitą ilość funkcji w układzie (pamiętajmy, że cząsteczka wodoru składa się z dwóch atomów).
Podać wartości wykładników dodatkowych funkcji potrzebnych aby utworzyć z bazy aug-cc-pV6Z bazę d-aug-cc-pV6Z dla trypletowego helu.
2. Dla każdego układu przedstawić wyniki w formie tabeli

X	$E_{\text{HF}}(X)$	$E(X)$	$E_{\text{corr}}(X)$	$\Delta E_{\text{HF}}(X)$	$\Delta E_{\text{corr}}(X)$
2					
\vdots					

gdzie $E_{\text{HF}}(X)$ i $E(X)$ to energie układu obliczone, odpowiednio, metodą Hartree-Focka i metodą CCSD (pamiętajmy, że dla układów dwuelektronowych CCSD jest metodą dokładną) przy użyciu bazy o liczbie kardynalnej X , a $E_{\text{corr}}(X)$ znajdujemy przy pomocy wzoru (1). Wielkości $\Delta E_{\text{HF}}(X)$ i $\Delta E_{\text{corr}}(X)$ to błędy znalezionych energii Hartree-Focka i energii korelacji względem dokładnych wartości odpowiadających granicy bazy zupełnej

$$\Delta E_{\text{HF}}(X) = E_{\text{HF}}(X) - E_{\text{HF}}(\infty), \quad \Delta E_{\text{corr}}(X) = E_{\text{corr}}(X) - E_{\text{corr}}(\infty). \quad (3)$$

Dokładne energie dla rozpatrywanych układów, zebrane w poniższej tabeli, są znane z dużą dokładnością.

układ	$E_{\text{HF}}(\infty)$	$E(\infty)$
He (1^1S)	-2.861 679 995 915	-2.903 724 377 034
He (2^3S)	-2.174 250 775 141	-2.175 229 378 237
H ₂ ($X^1\Sigma_g^+$, $r_{\text{HH}} = 1.4$ bohr)	-1.133 629 571 472	-1.174 475 714 220

3. Określić charakter zbieżności $E_{\text{HF}}(X)$ i $E_{\text{corr}}(X)$ do granicy bazy zupełnej.
W tym celu przetestujemy dwie popularne formuły ekstrapolacyjne: wykładniczą

$$\Delta E_{\text{M}}(X) = Ae^{-\gamma X}, \quad (4)$$

i potęgową

$$\Delta E_{\text{M}}(X) = \frac{A}{X^n}, \quad (5)$$

gdzie $M = \text{HF}, \text{corr}$ oznacza rozpatrywaną energię.

- (a) Wykazać, że dla formuły (4) powinniśmy otrzymać liniową zależność $\log(\Delta E_{\text{M}}(X))$ od X , a dla formuły (5) liniową zależność $\log(\Delta E_{\text{M}}(X))$ od $\log(X)$. Czemu jest równy współczynnik nachylenia prostej w obu przypadkach?
- (b) Dla wszystkich trzech układów i dla obu rozpatrywanych energii obliczyć i podać współczynnik korelacji $\log(\Delta E_{\text{M}}(X))$ z X oraz z $\log(X)$. W programie Excel można w tym celu użyć funkcji `WSP.KORELACJI(tablica1;tablica2)`.

- (c) Na podstawie uzyskanych współczynników korelacji określić, która z zaproponowanych formuł ekstrapolacyjnych lepiej oddaje charakter zbieżności do granicy bazy zupełnej dla energii Hartree-Focka, a która dla energii korelacji. Czy dostępne dane pozwalają na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków? Uzasadnić.
- (d) Dla każdego z trzech rozpatrywanych układów wyznaczyć wartość wykładnika n , który najlepiej opisuje zbieżność energii korelacji do granicy bazy zupełnej gdy użyjemy potęgowej formuły ekstrapolacyjnej (5). Należy wykorzystać odpowiednie parametry prostej dopasowanej metodą regresji liniowej do zbioru danych $\log(X)$ vs. $\log(\Delta E_{\text{corr}}(X))$.
- (e) Czy uzyskane w ćwiczeniu charaktery zbieżności $E_{\text{HF}}(X)$ i $E_{\text{corr}}(X)$ do granicy bazy zupełnej zgadzają się z powszechnie przyjmowanymi i opartymi na teoretycznych przesłankach rezultatami:
- energia Hartree-Focka zbiega z liczbą kardynalną bazy, X , wykładniczo,
 - energia korelacji dla singletowych par elektronowych zbiega jak $1/X^3$,
 - energia korelacji dla trypletowych par elektronowych zbiega jak $1/X^5$.
4. Na stronie domowej MP znajdują się energie Hartree-Focka i energie FCI dla singletowego i trypletowego atomu helu obliczone w specjalnie zaprojektowanych, konsystentnych korelacyjnie rodzinach podwójnie augmentowanych baz. Korzystając z tych danych, obliczyć $E_{\text{corr}}(X)$ i określić charakter zbieżności tej wielkości do granicy bazy zupełnej.
- (a) Przetestować tylko potęgową formułę ekstrapolacyjną (5), z której należy wyznaczyć wartości wykładników n dla obu układów. W przypadku helu trypletowego, ze względu na specyfikę konstrukcji baz dla tego atomu, zamiast mianownika X^n można też użyć $(X + 1/2)^n$.
- (b) Jak tym razem uzyskane charaktery zbieżności $E_{\text{corr}}(X)$ porównują się z przewidywaniami podanymi w punkcie 3e?
- (c) Jak dużej bazy należałoby użyć (podać odpowiednią wartość liczby kardynalnej X), aby otrzymać dokładną wartość energii korelacji z błędem mniejszym niż 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} hartree? Porównać wyniki dla obu wersji spinowych atomu helu.

Załącznik 1

```
%mem=150MW
#N CCSD/cc-pVDZ SP

He_singlet_DZ

0 1
He
```

Załącznik 2

```
%mem=150MW
#N CCSD/GEN SP

He_singlet_6Z

0 1
He

He      0
S      5  1.00
      4785.000000      0.0000006
      717.000000      0.0000047
.
.
.
H      1  1.00
      4.1590000      1.0000000
****
```