Chemia Kwantowa i Obliczeniowa

Ćwiczenie Q13

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 $r_{\mathrm{HH}} = 1.4$ 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

$$E_{\mathrm{corr}}(X) = E(X) - E_{\mathrm{HF}}(X). \tag{1}$$

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,.... 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. Z tego powodu bazy te niezbyt dobrze nadają się do opisu własności innych, niż energie korelacji dla neutralnych atomów w stanach podstawowych, takich jak energie jonów atomowych

(szczególnie anionów), energie cząsteczek, energie oddziaływania, polaryzowalności. 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, 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 umożliwia 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; dokonujemy tego przez wstawienie jako pierwszej linijki odpowiedniej komendy, np. `%mem=150MW` udostępnia 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 kalkulacyjnym 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://www.basissetexchange.org/`.
2. Na układzie okresowym zaznaczamy hel.
3. W sekcji z lewej strony wybieramy odpowiednią bazę (cc-pV6Z).
4. Pod układem okresowym w sekcji `Download basis set` wybieramy `Advanced`.
5. W oknie dialogowym wybieramy format `Gaussian` i **zaznaczmy** opcję `Optimize General Contractions`.
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 `Previev` i naciskamy `Generate`.
8. Modyfikujemy input: zamiast nazwy dowolnie wybranej poprzednio bazy wpisujemy `GEN`, a pod istniejący input wklejamy definicję bazy z ostatnimi czterema gwiazdkami. Skrócony wygląd inputu przedstawia Załącznik 2 na stronie 6.
   UWAGA!!! Po czterech gwiazdkach kończących input musi być kilka pustych linii.

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 mogą nie być posortowane) i obliczamy wykładnik dodatkowej funkcji dyfuzyjnej ze wzoru (w wyniku wystarczą cztery cyfry znaczące)

$$\alpha_{\text{dodatkowy}} = \alpha^2_{\text{najmniejszy}} / \alpha_{\text{drugi najmniejszy}} \tag{2}$$

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 przyjmuje odległości w angstremach, 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, $d, \ldots$ 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	$E_{\mathrm{HF}}(X)$	$E(X)$	$E_{\mathrm{corr}}(X)$	$\Delta E_{\mathrm{HF}}(X)$	$\Delta E_{\mathrm{corr}}(X)$
2					
$\vdots$					

   gdzie $E_{\mathrm{HF}}(X)$ 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 $E_{\mathrm{corr}}(X)$ znajdujemy przy pomocy wzoru (1). Wielkości $\Delta E_{\mathrm{HF}}(X)$ i $\Delta E_{\mathrm{corr}}(X)$ to błędy znalezionych energii Hartree-Focka i energii korelacji względem dokładnych wartości odpowiadających granicy bazy zupełnej

$$\Delta E_{\mathrm{HF}}(X) = E_{\mathrm{HF}}(X) - E_{\mathrm{HF}}(\infty), \qquad \Delta E_{\mathrm{corr}}(X) = E_{\mathrm{corr}}(X) - E_{\mathrm{corr}}(\infty). \tag{3}$$

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

układ	$E_{\mathrm{HF}}(\infty)$	$E(\infty)$
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 ($X\,^1\Sigma_g^+$, $r_{\mathrm{HH}} = 1.4$ bohr)	$-1.133\,629\,571\,472$	$-1.174\,475\,714\,220$

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

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

   i potęgową

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

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

   (a) Wykazać, że dla formuły (4) powinniśmy otrzymać liniową zależność $\log(\Delta E_{\mathrm{M}}(X))$ od X, a dla formuły (5) liniową zależność $\log(\Delta E_{\mathrm{M}}(X))$ 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 $\log(\Delta E_{\mathrm{M}}(X))$ z X oraz z $\log(X)$. W arkuszu kalkulacyjnym można w tym celu użyć funkcji `WSP.KORELACJI(tablica1;tablica2)` lub `CORREL(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. $\log(\Delta E_{\mathrm{corr}}(X))$.

(e) Czy uzyskane w ćwiczeniu charaktery zbieżności $E_{\mathrm{HF}}(X)$ i $E_{\mathrm{corr}}(X)$ 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 wskazanej przez prowadzącego 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 $E_{\mathrm{corr}}(X)$ 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 $E_{\mathrm{corr}}(X)$ porównują się z przewidywaniami podanymi w punkcie 3e?

(c) Jak dużej bazy należłoby użyć (podać odpowiednią wartość liczby kardynalnej X), aby odtworzyć 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
   4785.0000000              0.0000006
    717.0000000              0.0000047
.
.
.
H   1   1.00
      4.1590000              1.0000000
****
```