

## Ćwiczenie 5

## Oddziaływania międzycząsteczkowe I

Celem ćwiczenia jest zbadanie efektów oddziaływania międzycząsteczkowego w dwóch układach: (a) cząsteczka chlorowodoru z atomem helu,  $\text{HCl} + \text{He}$ , oraz (b) cząsteczka azotu z jednoujemnym jonom atomowym wodoru,  $\text{N}_2 + \text{H}^-$ . Obliczenia całkowitej energii oddziaływania metodą supermolekularną wykonane zostaną dla kilku konfiguracji przestrzennych jąder odpowiadających ekstremom na hiperpowierzchni energii potencjalnej (minimom lub punktom siodłowym) danego układu.

Energia oddziaływania dla dwóch cząsteczek  $A$  i  $B$  zdefiniowana jest jako różnica energii supermolekuły  $AB$  (nazywanej też *dimerem*), oraz sumy energii oddzielnych cząsteczek  $A$  i  $B$  (nazywanych w tym kontekście *monomerami*)

$$E_{\text{int}}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{R}_A\}, \{\mathbf{R}_B\}) = E_{AB}(\{\mathbf{R}_{AB}\}) - E_A(\{\mathbf{R}_A\}) - E_B(\{\mathbf{R}_B\}), \quad (1)$$

gdzie  $\{\mathbf{R}_X\}$ ,  $X = \emptyset, A, B, AB$ , oznaczają zbiory współrzędnych:

- $\{\mathbf{R}\}$  — względne współrzędne międzymonomerowe,
- $\{\mathbf{R}_A\}, \{\mathbf{R}_B\}, \{\mathbf{R}_{AB}\}$  — względne współrzędne wewnętrzne, odpowiednio, monomerów  $A$  i  $B$  oraz dimeru  $AB$ , przy czym  $\{\mathbf{R}_{AB}\} = \{\mathbf{R}_A\} + \{\mathbf{R}_B\} + \{\mathbf{R}\}$  (znak “+” został użyty aby podkreślić fakt, że zbiory są rozłączne); liczba współrzędnych wewnętrznych zależy od ilości atomów,  $N_X$ ,  $X = A, B, AB$ , w rozpatrywanym monomerze lub w dimerze, i od rozmieszczenia tych atomów w przestrzeni — dla pojedynczego atomu ( $N_X = 1$ ) mamy 0 współrzędnych wewnętrznych, a dla układów wieloatomowych ( $N_X > 1$ ) liczba współrzędnych wewnętrznych wynosi  $3N_X - 5$ , gdy wszystkie atomy rozmieszczone są wzdłuż jednej prostej, lub  $3N_X - 6$  w ogólnym przypadku.

Zgodnie z powyższą definicją, energia oddziaływania zależy zarówno od odległości między monomerami i wzajemnej orientacji monomerów względem siebie (reprezentowanych wspólnie przez współrzędne ze zbioru  $\{\mathbf{R}\}$ ), jak i od wewnętrznych geometrii  $A$  i  $B$  (reprezentowanych przez współrzędne ze zbiorów  $\{\mathbf{R}_A\}$  i  $\{\mathbf{R}_B\}$ ).<sup>1</sup> We wzorze (1) szczególnie istotne jest to, że geometrie, dla których obliczamy referencyjne energie oddzielnych monomerów  $A$  i  $B$ , są takie same jak w dimerze. Można sobie wyobrazić, że mając pewien specyficzny układ dwóch oddziałujących cząsteczek, zamrażamy geometrie obu tworzących go składników, “wylączamy” oddziaływanie (na przykład separujemy cząsteczki oddalając je do nieskończoności), i osobno obliczamy energie każdego ze składników.

Oddziaływania między cząsteczkami chemicznymi traktowanymi jako całości są znacznie słabsze w porównaniu z oddziaływaniami prowadzącymi do powstania wiązań chemicznych wewnątrz cząsteczek (czyli z oddziaływaniami walencyjnymi). Oba te rodzaje oddziaływań mają zasadniczo to same źródło — wynikają z oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy naładowanymi cząstkami składającymi się na atomy i molekuly, to znaczy z przyciągania się elektronów i jąder, oraz ze wzajemnego odpychania się elektronów i wzajemnego odpychania się jąder. Rozróżnienie na oddziaływania międzycząsteczkowe i

<sup>1</sup>W ogólności energia oddziaływania, poza czynnikami geometrycznymi, zależy także od stanów kwantowych dimeru i monomerów. Na przykład, dla dimeru  $\text{O}_2 + \text{O}_2$  dysocjującego na dużych odległościach międzymonomerowych na dwie cząsteczki tlenu w stanie podstawowym, otrzymamy dla tych samych geometrii inne wartości  $E_{\text{int}}$  w zależności od tego, jaką multipletowość tego dimeru narzucimy (stan podstawowy  $\text{O}_2$  jest opisany termem  ${}^3\Sigma_g^-$ , więc możliwy jest dimer singletowy, trypletowy lub kwintetowy).

walencyjne ma charakter konwencji bazującej na względnej sile tych oddziaływań. O ile oddziaływania międzycząsteczkowe są rzędu od około  $-0.1$  kJ/mol (oddziaływania Van der Waalsa w dimerze helu) do  $-20$  kJ/mol (wiązania wodorowe między cząsteczkami wody), to energie wiązań chemicznych w cząsteczkach są rzędu kilkuset kJ/mol (na przykład dla wiązania C-H w metanie odpowiednia energia oddziaływania układu złożonego z rodnika  $\text{CH}_3$  i atomu wodoru wynosi około  $-440$  kJ/mol). Ostatni przykład pokazuje, że wyodrębnienie oddziałujących podukładów w danym superukładzie może być często arbitralne — nie ma w formalizmie mechaniki kwantowej żadnego narzędzia, który pozwoliłoby nam z danego i dowolnego zbioru jąder atomowych i elektronów wydzielić jednoznacznie poszczególne grupy jąder i elektronów (czyli cząsteczki), które “naturalnie” składają się na ten układ. Pojęcie oddziaływań międzycząsteczkowych nabiera swojego intuicyjnego sensu tylko wtedy, gdy badane podukłady znajdują się odpowiednio daleko od siebie.

Energie oddziaływania możemy obliczać na dwa sposoby: metodą supermolekularną lub metodą bazującą na rachunku zaburzeń. W tym ćwiczeniu zastosujemy i przeanalizujemy pierwsze z tych podejść.

W metodzie supermolekularnej liczymy oddzielnie energię dimeru  $AB$  oraz energie monomerów  $A$  i  $B$  dla odpowiednich geometrii, a następnie stosujemy bezpośrednio równanie (1). W praktyce nie dysponujemy najczęściej dokładnymi energiami dla rozpatrywanych układów, tylko energiami przybliżonymi (mniej lub bardziej), uzyskanymi z obliczeń wykonanych przy użyciu pewnej metody kwantowochemicznej i z wykorzystaniem skończonej bazy orbitalnej. Ograniczenia wybranej metody i niezupełność bazy nieuchronnie powodują, że obliczone energie obarczone są błędami — nierzadko o rzędy wielkości większymi niż sama energia oddziaływania którą chcemy obliczyć! Warunkiem sukcesu metody supermolekularnej jest więc efektywne kasowanie się tych błędów przy odejmowaniu przybliżonych energii poszczególnych układów. Aby kasowanie się błędów zachodziło, i aby otrzymane energie oddziaływania były wiarygodne, muszą być spełnione pewne warunki:

- a) wszystkie trzy energie —  $E_{AB}$ ,  $E_A$  i  $E_B$  — muszą być obliczone przy użyciu tej samej bazy,
- b) wszystkie trzy energie —  $E_{AB}$ ,  $E_A$  i  $E_B$  — muszą być obliczone przy użyciu tej samej metody,
- c) wykorzystana metoda musi być konsystentna rozmiarowo — inaczej energia oddziaływania nie będzie zanikała do zera przy rosnącej do nieskończoności odległości międzymonomerowej,
- d) wybrana metoda musi w mniej lub bardziej pełny sposób uwzględniać efekty korelacji elektronowej na dużych odległościach elektron-elektron — metody typu Hartree-Focka (zupełny brak uwzględnienia korelacji elektronowej) lub standardowe metody DFT (dobry opis korelacji elektronowej jedynie na małych odległościach międzyelektronowych) często nie są w stanie podać nawet jakościowo poprawnych energii oddziaływania,
- e) wskazówka techniczna: w obliczeniach należy ustawić możliwie ostry warunek na uzbieźnienie wartości energii — w metodzie supermolekularnej obliczamy względnie niewielką energię oddziaływania jako różnicę dwóch dużych i podobnych wielkości, co powoduje znaczną utratę cyfr znaczących w wyniku (zwykle od czterech do siedmiu); użycie zbyt słabo uzbieźnionych energii może spowodować, że obliczona różnica jest mniejsza niż błąd numeryczny odejmowanych wielkości, co jeszcze bardziej obniża wiarygodność oszacowanej w ten sposób energii oddziaływania (błąd numeryczny jest niezależny od błędów wynikających z ograniczeń metody i niezupełności bazy).

Oczywiście, zawsze może się zdarzyć, że pożądane kasowanie się błędów nie zachodzi. Powyższe warunki mają charakter warunków koniecznych, ale nie wystarczających.

Z warunkiem a) wiąże się pewien praktyczny problem związany z możliwością uzyskania wyników obciążonych tak zwanym błędem superpozycji bazy (BSSE, *Basis Set Superposition Error*), gdy bazy użyte do obliczeń  $E_{AB}$ ,  $E_A$  i  $E_B$  nie są w pełni identyczne. Co w tym kontekście oznacza pełna identyczność? Specyfikując w programie kwantowochemicznym nazwę bazy do obliczeń dla danego układu (cały dimer  $AB$ , jego składnik  $A$  lub składnik  $B$ ), odpowiednie funkcje są rozmieszczane standardowo tylko i wyłącznie na wszystkich jądrach obecnych w tym układzie. Jako że zbiory jąder monomeru  $A$  i monomeru  $B$  są rozłącznymi podzbiorami zbioru jąder dimeru  $AB$ , to także ostatecznie wygenerowane bazy dla każdego z monomerów (MCBS, *Monomer-Centered Basis Sets*) są podzbiorami bazy dimeru (DCBS, *Dimer-Centered Basis Set*). Energia każdego z układów jest efektywnie obliczana w nieco innej bazie i energia oddziaływania wyznaczona ze wzoru

$$E_{\text{int}}^{\text{BSSE}} = E_{AB}(\text{DCBS}) - E_A(\text{MCBS-A}) - E_B(\text{MCBS-B}), \quad (2)$$

może być z tego powodu zafałszowana [w równaniu (2), w porównaniu z równaniem (1), pominięto dla klarowności zapisu zależność od geometrii]. Najprostszym sposobem na pozbycie się błędu superpozycji bazy jest wykonanie obliczeń dla wszystkich trzech układów w tej samej — największej — bazie, czyli w DCBS, i wyznaczenie energii oddziaływania jako

$$E_{\text{int}} = E_{AB}(\text{DCBS}) - E_A(\text{DCBS}) - E_B(\text{DCBS}). \quad (3)$$

Obliczając energię danego monomeru korzystając z DCBS, przy generowaniu bazy startujemy z pełnej geometrii dimeru i deklarujemy, że atomy drugiego monomeru są “duchami” — nie wnoszą one do układu ani elektronów, ani jąder, ale na ich pozycjach scentrowane są funkcje.

Przejście ze wzoru (2) do wzoru (3) można, formalnie rzecz biorąc, przedstawić jako dodanie wyrażenia

$$\Delta E^{\text{CP}} = [E_A(\text{MCBS-A}) - E_A(\text{DCBS})] + [E_B(\text{MCBS-B}) - E_B(\text{DCBS})] \quad (4)$$

nazywanego poprawką CP (*counterpoise*). Z tego powodu metoda obliczania energii oddziaływania zgodna z równaniem (3) nazywana jest metodą CP-*corrected*.

## Wykonanie obliczeń:

### Część 1.

#### Optymalizacja geometrii – szukanie ekstremów na hiperpowierzchni energii potencjalnej

Obliczenia wykonujemy programem Gaussian 03, używając metody MP2 i bazy 6-311+G(2d,p). Znalezienie (lub nie) wszystkich istotnych ekstremów na hiperpowierzchni energii potencjalnej w procesie optymalizacji geometrii jest w ogólności zadaniem bardzo trudnym, głównie z uwagi na dużą liczbę takich ekstremów. Sukces bardzo często zależy od odpowiedniego wyboru konfiguracji startowej. Dla analizowanych w ćwiczeniu układów trzyatomowych wystarczy sprawdzić tylko kilka istotnie różnych konfiguracji startowych, aby efektywnie przeszukać pełną przestrzeń możliwych konfiguracji i znaleźć interesujące nas minima i punkty siodłowe.

#### (a) HCl + He

- konfiguracja H (symetria  $C_{\infty v}$ ) — wszystkie atomy są na jednej prostej, hel od strony atomu wodoru,

- konfiguracja Cl (symetria  $C_{\infty v}$ ) — wszystkie atomy są na jednej prostej, hel od strony atomu chloru,
- konfiguracja G (symetria  $C_s$ ) — atomy tworzą trójkąt, gdzie kąt  $\angle \text{HeClH}$  jest istotnie różny od  $0^\circ$  lub  $180^\circ$  (na przykład wynosi  $90^\circ$ ).

(b)  $\text{N}_2 + \text{H}^-$

- konfiguracja N (symetria  $C_{\infty v}$ ) — wszystkie atomy są na jednej prostej,
- konfiguracja T (symetria  $C_{2v}$ ) — atomy tworzą trójkąt równoramienny z wodorem przy wierzchołku o najmniejszym kącie (z innego punktu widzenia jest to kształt litery T),
- konfiguracja G (symetria  $C_s$ ) — atomy tworzą dowolny trójkąt.

#### Uwagi:

1. W edytorze WebMO rysujemy interesującą nas cząsteczkę:

- atomy tworzące podukład dwuatomowy (cząsteczka HCl lub  $\text{N}_2$ ) powinny znajdować się blisko siebie, a dodatkowy atom (He lub H) powinien być w pewnej odległości od nich,
- po początkowym zgrubnym rozmieszczeniu atomów należy tak dopasować odległości i kąty, aby cały układ uzyskał odpowiednią symetrię wskazaną powyżej (bardzo ważne),
- nie zapomnieć o nadaniu ładunku “-1” wodorowi w obliczeniach dla układu  $\text{N}_2 + \text{H}^-$ .

2. 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` — wybieramy opcję `Optimize + Vib Freq`; oprócz optymalizacji geometrii musimy być także w stanie określić charakter znalezionych ekstremów — jest to możliwe poprzez analizę znaków wartości własnych hesjanu (macierzy drugich pochodnych energii obliczonych w znalezionym punkcie); program Gaussian 03 podaje te znaki jako znaki częstości drgań własnych cząsteczki (zgodnie z przybliżeniem harmonicznym, częstość każdego drgania normalnego jest proporcjonalna do pierwiastka ze stałej siłowej oscylatora, która z kolei jest jedną z wartości własnych hesjanu),
- `Theory, Basis Set` — z listy opcji wybieramy odpowiednią metodę i bazę (podane na początku zadania),
- `Charge, Multiplicity` — sprawdzamy czy układ posiada odpowiedni ładunek całkowity i multipletowość (oba rozpatrywane układy powinny być singletami).

(b) zakładka `Advanced`:

- należy zawsze **odznaczyć** opcję `Include Connectivity`.

(c) zakładka `Preview`:

- naciskamy przycisk `Generate`,
- warunek zakończenia obliczeń i maksymalna ilość iteracji dozwolona przy optymalizacji geometrii są w programie Gaussian 03 ustawione dość optymistycznie; aby zwiększyć precyzję optymalizacji i maksymalną ilość iteracji należy wywołać procedurę `OPT` z ostrzejszymi parametrami — przykładowe ustawienia przedstawia Załącznik 1 na stronie 8.

3. Dla obu układów, dla każdej ze znalezionych nierównoważnych konfiguracji odpowiadających ekstremum na hiperpowierzchni energii potencjalnej spisać/umieścić w arkuszu Excel następujące dane:

- parametry geometryczne

HCl + He	N <sub>2</sub> + H <sup>-</sup>
$\angle \text{HeClH}, R_{\text{HeCl}}, R_{\text{HCl}}$	$\angle \text{HZN}, R_{\text{HZ}}, R_{\text{NN}}$

gdzie *Z* oznacza punkt leżący między atomami azotu w cząsteczce N<sub>2</sub> dokładnie w połowie odległości między nimi; odpowiednich parametrów geometrycznych mierzonych z użyciem punktu *Z* nie można odczytać bezpośrednio z rysunku — można odczytać inne parametry i obliczyć  $\angle \text{HZN}$  oraz  $R_{\text{HZ}}$ , lub nacisnąć **New Job Using This Geometry**, w edytorze umieścić dowolny atom w punkcie *Z* (odpowiednio ustawiając odległości i kąty) i wtedy wygodnie odczytać żądane parametry,

- energię MP2,
- wszystkie częstości drgań własnych z tabeli **Vibrational Modes**,
- ładunki cząstkowe na poszczególnych atomach z tabeli **Partial Charges**; dla układu N<sub>2</sub> + H<sup>-</sup> zidentyfikować, który z atomów azotu jest bliższy wodorowi.

## Część 2.

### Obliczenia energii oddziaływania metodą supermolekularną

Obliczenia energii oddziaływania (zarówno w wersji obarczonej, jak i nie obarczonej BSSE) wykonujemy programem Gaussian 03 na kilku poziomach teorii: HF, MP2, CCSD, CCSD(T), przy użyciu bazy aug-cc-pVDZ (dla minimów globalnych wyniki w bazach aug-cc-pVTZ i aug-cc-pVQZ podane zostaną przez prowadzącego). Dla obu układów wykorzystamy geometrie uzyskane w poprzedniej części ćwiczenia.

(a) HCl + He

- minimum globalne,
- minimum lokalne.

(b) N<sub>2</sub> + H<sup>-</sup>

- minimum globalne,
- niżej leżący punkt siodłowy.

#### Uwagi:

1. W programie WebMO otwieramy joba ze zoptymalizowaną poprzednio geometrią i naciskamy **New Job Using This Geometry**.
2. 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** — wybieramy opcję **Molecular Energy**,
- **Theory, Basis Set** — z listy opcji wybieramy odpowiednią metodę i bazę (podane na początku zadania); dla przyspieszenia obliczeń wystarczy wybrać najbardziej złożoną metodę, wtedy energie na niższych poziomach teorii pojawią się w outpucie jako wyniki obliczeń pośrednich,
- **Charge, Multiplicity** — sprawdzamy czy układ posiada odpowiedni ładunek całkowity i multipletowość (oba rozpatrywane układy powinny być singletami).

(b) zakładka **Advanced**:

- należy **zaznaczyć** opcję **Cartesian Coordinates**,
- należy zawsze **odznaczyć** opcję **Include Connectivity**.

(c) zakładka **Preview**:

- naciskamy przycisk **Generate**,
- zaostwiamy warunek zakończenia obliczeń na poziomie Hartree-Focka i CCSD przez dodanie opcji (**Conver=...**); zaznaczamy, że chcemy obliczać energie potrzebne do obliczeń energii oddziaływania dla dwóch podukładów (**Counterpoise=2**), które zdefiniowane są niżej przez podanie ładunków i multipletowości (w formacie cały układ, podukład 1, podukład 2) oraz geometrii (na końcu linii ze współrzędnymi atomu należy dodać liczbę 1 lub 2, w zależności od tego, do jakiego podukładu ten atom należy — przykładowe ustawienia przedstawia Załącznik 2 na stronie 8).

3. Po zakończeniu obliczeń wchodzimy do podglądu wyników. Wszystkie niezbędne dane spisujemy z pełnej tekstowej wersji outputu programu Gaussian 03, który możemy obejrzeć po naciśnięciu linku **Raw output** z lewej strony okna z wyświetlonym układem.

W outpucie znajdują się wyniki pięciu obliczeń, kolejno:

- dla dimeru  $AB$  w bazie DCBS,
- dla monomeru  $A$  w bazie DCBS,
- dla monomeru  $B$  w bazie DCBS,
- dla monomeru  $A$  w bazie MCBS-A,
- dla monomeru  $B$  w bazie MCBS-B,

Dla każdego z tych pięciu obliczeń znajdujemy energie na czterech żądanych poziomach teorii. Najłatwiej to zrobić wyszukując pięciokrotnie ciąg znaków **SCF Done** i kolejno odczytując:

- energia HF —  $E(\text{RHF}) = \dots$  w linii z **SCF Done**,
- energia MP2 —  $E(\text{MP2}) = \dots$  dwanaście linii poniżej,
- energia CCSD —  $E(\text{CCSD}) = \dots$  w ostatniej iteracji obliczeń CCSD,
- energia CCSD(T) —  $E(\text{CCSD(T)}) = \dots$  dziesięć linii poniżej.

### Zagadnienia do opisu:

1. Dla obu rozpatrywanych układów podać wszystkie parametry opisujące znalezione nierównoważne ekstrema na hiperpowierzchni energii potencjalnej (punkt 3. z uwag do części 1).

- Czy zdarzyło się, że startując z dwóch różnych konfiguracji początkowych osiągnięto to samo ekstremum (z dokładnością do kilkuprocentowych różnic w wartościach parametrów związanych z niepewnościami numerycznymi)?
- Określić charakter uzyskanych ekstremów (minimum globalne, uszeregowane minima lokalne, uszeregowane punkty siodłowe). Na jakiej podstawie określone zostały charaktery ekstremów?
- Czy w każdym ekstremum rozkład ładunków cząstkowych na atomach odpowiada założonym ładunkom oddziałujących podukładów (dwie neutralne cząsteczki w przypadku  $\text{HCl} + \text{He}$ , koncentracja ładunku ujemnego na wodorze w przypadku  $\text{N}_2 + \text{H}^-$ )?
- W każdym ekstremum wskazać parametry opisujące podukład dwuatomowy ( $\text{HCl}$  lub  $\text{N}_2$ ): odległość między atomami i częstość drgania własnego, w którym poruszają się niemal wyłącznie atomy tego podukładu. Na jakiej podstawie wybrane zostało drganie?
- Jak zmieniają się parametry podukładów dwuatomowych w różnych ekstremach obu układów?
- Porównać parametry podukładów dwuatomowych z eksperymentalnymi wartościami długości wiązania,  $r_e$ , i częstości drgań,  $\omega_e$ , odpowiednich cząsteczek.

Interesujące nas dane eksperymentalne (a także wiele innych parametrów spektroskopowych) można znaleźć na stronie <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Wybieramy tam metodę wyszukiwania poprzez podanie wzoru (Formuła), na następnej stronie wpisujemy wzór cząsteczki i **zaznaczamy** poniżej opcję `Constants of diatomic molecules`. Po ewentualnym wyborze izotopomeru dostajemy tabelę ze zmierzonymi parametrami danej cząsteczki w różnych stanach elektronowych. Stan podstawowy jest na samym dole tabeli — zgodnie z konwencją oznacza się go literą  $X$  przed symbolem termu.

- Przedyskutować, jaki znak, i dlaczego, powinna mieć zawsze poprawka CP zdefiniowana wzorem (4). Czy błąd BSSE obniża, czy podwyższa energię oddziaływania? Jak prawdopodobnie zmienia się wielkość poprawki CP ze wzrostem rozmiaru bazy na atomach, a jak ze wzrostem odległości międzymonomerowej?

- Sporządzić tabele grupujące wyniki obliczeń z części 2. Dla przypomnienia — dla każdego układu rozpatrujemy dwa ekstrema: globalne minimum w trzech bazach, aug-cc-pVXZ,  $X = D, T, Q$ , drugie ekstremum w bazie aug-cc-pVDZ; w każdym przypadku cztery poziomy teorii.

Na każdym poziomie teorii obliczyć  $E_{\text{int}}^{\text{BSSE}}$  [ze wzoru (2)],  $E_{\text{int}}$  [ze wzoru (3)], oraz procentowy efekt błędu BSSE [ $\Delta^{\text{BSSE}} = (E_{\text{int}}^{\text{BSSE}} - E_{\text{int}})/|E_{\text{int}}| \times 100\%$ ]. Dla ustalonego ekstremum i bazy obliczyć kolejne wkłady wynikające z coraz lepszego opisu korelacji elektronowej (z energii bez BSSE):

- $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  — energia oddziaływania na poziomie nieskorelowanym,
- $\delta E_{\text{int}}^{\text{MP2}} = E_{\text{int}}^{\text{MP2}} - E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  — efekt przybliżonego uwzględnienia wzbudzeń podwójnych,
- $\delta E_{\text{int}}^{\text{CCSD}} = E_{\text{int}}^{\text{CCSD}} - E_{\text{int}}^{\text{MP2}}$  — efekt udokładnienia opisu wzbudzeń podwójnych,
- $\delta E_{\text{int}}^{(\text{T})} = E_{\text{int}}^{\text{CCSD}(\text{T})} - E_{\text{int}}^{\text{CCSD}}$  — efekt przybliżonego uwzględnienia wzbudzeń potrójnych.

- Jak dla danego układu zmienia się  $\Delta^{\text{BSSE}}$  z bazą dla ustalonej geometrii, a jak z geometrią dla ustalonej bazy? Czy wyniki zgadzają się z przewidywaniami z punktu 2. powyżej?
- Czy energia oddziaływania na poziomie Hartree-Focka,  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$ , daje jakościowo poprawny obraz oddziaływania dla obu układów w porównaniu z teoriami uwzględniającymi korelację?
- Przedyskutować zmiany w obliczonej energii oddziaływania związane z użyciem metod zapewniających coraz lepszy opis efektów korelacji elektronowej.

## Załącznik 1

```
#N B3LYP/6-31G(d) OPT=(verytight,maxcycles=50) FREQ
```

## Załącznik 2

Input do obliczeń energii oddziaływania metodą supermolekularną w programie Gaussian 03.

supermolekuła (ładunek -1, multipletowość 3)

= O<sub>2</sub> (ładunek 0, multipletowość 3) + OH<sup>-</sup> (ładunek -1, multipletowość 1)

```
#N CCSD(T)=(Conver=9)/6-31G(d) SP SCF=(Conver=10) Counterpoise=2
```

```
O2_OH-
```

```
-1 3 0 3 -1 1
```

```
O 0.00000000 0.00000000 0.50000000 1
```

```
O 0.00000000 0.00000000 -0.50000000 1
```

```
O 3.00000000 0.00000000 0.00000000 2
```

```
H 3.10000000 0.50000000 0.00000000 2
```