Computer practikum QCB III, Opdracht 5

13 mei 2004

5 Effectieve één-elektron Hamiltoniaan voor B_2, self-consistent field methode

In opdracht 4 waren de matrix elementen van een effectieve één-elektron Hamiltoniaan voor B_2 gegeven. De expliciete vorm van deze effectieve één-elektron Hamiltoniaan, de zogeheten Hartree-Fock-operator is gegeven in Engel, paragrafen 10.5 en 16.3. In deze opdracht gaan we de Fock operator construeren voor het B_2 molecuul en iteratief de (zelf-consistente) orbital energieën berekenen in het MO model. We beginnen met de "core hamiltonian". Voor de AO basis kiezen we een zogenaamde sto-3g basis. In deze basis wordt iedere AO gerepresenteerd als een (vaste) lineaire combinatie van drie Gaussische orbitalen (zie ook opdracht 2). We maken gebruik van een aantal gegeven MATLAB routines voor berekeningen met Gaussische basis sets.

Opgave 5.1 *Definieer de basis, de ladingen en de posities van de kernen voor een bindingsafstand van R=3 a_0.*

Aanwijzingen: we zullen de kernen aanduiden als kern 1 en kern 2. Voor de leesbaarheid van het MATLAB script definiëren we:

```
B1=1
B2=2
```

We kunnen een basis voor B_2 als volgt opgeven:

```
name='sto3g'
basis=[ bas_lib('B',B1, 's', name)
        bas_lib('B',B1,'px', name)
        bas_lib('B',B1,'py', name)
        bas_lib('B',B1,'pz', name)
        bas_lib('B',B2, 's', name)
        bas_lib('B',B2,'px', name)
        bas_lib('B',B2,'py', name)
        bas_lib('B',B2,'pz', name) ];
```

Dit geeft een basis bestaande uit 10 AOs omdat er in een sto-3g basis voor het B atoom twee s-orbitalen gedefinieerd zijn. De informatie wordt opgeslagen in een zogenaamd “structure array”. Als je bijvoorbeeld intypt `basis(8)` krijg je de details van basis functie 8 te zien:

```
>> basis(8)
ans=
     ipos: 2
    itype: [1 0 0]
    alpha: [2.2370 0.5198 0.1691]
        c: [0.6080 0.3823 0.0606]
       c0: [0.1559 0.6077 0.3920]
       ng: 3
```

Dit definieert een zogenaamde gecontraheerde Gaussian van de vorm:

$$G(x, y, z) = x^k y^l z^m \sum_{i=1}^{3} c_i N_i e^{-\alpha_i r_i^2}, \tag{1}$$

waarbij $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ en N_i is normeringsconstante van $e^{-\alpha_i r_i^2}$. Het veld `basis(8).ipos=2` geeft aan dat x, y en z gedefineerd zijn ten opzichte van kern 2, de machten k, l en m zijn gegeven in het veld `basis(8).itype` (`[1 0 0]` is dus een p_x orbitaal). De exponenten `basis(8).alpha` en de contractie coefficienten `basis(8).c0` kun je voor een heleboel Gaussian basis sets en atomen vinden in een online database `http://wserv1.dl.ac.uk:800/emsl_pnl/basisform.html` Het veld `basis(8).c` bevat de producten $c_i N_i$. De kernladingen definieren we met:

```
clear Z    %  voor de zekerheid
Z(B1)=5
Z(B2)=5
```

en de posities van de atoomkernen met:

```
R=3
Xatom=[ 0    0
        0    0
        -R/2 R/2]
```

Alle benodigde één-elektron integralen kunnen nu worden berekend met

```
H1 = do_onelec(basis,Xatom,Z)
```

Het structure `H1` bevat allerlei tussenresultaten die handig zijn in verdere berekeningen. Voor het opstellen van de core hamiltonian matrix hebben we alleen de één-elektron kinetische energiematrix `H1.T` en en de elektron-kern attractie matrix elementen `H1.K` nodig:

```
HO = H1.T+H1.K
```

De overlap matrix zit in `H1.S`. De MOs en orbital energiën behorende bij de core hamiltonian zijn dus te vinden met:

```
S = H1.S;
[C0,e0] = g_diag(H0,S);
```

Opgave 5.2 *Maak een MO diagram op basis van* `C0` *en* `e0`*. Wat is er allemaal vreemd aan deze "effectieve" Hamiltoniaan?*

Opgave 5.3 *Verdeel nu volgens het Aufbau principe de 10 elektronen van B_2 over de orbitals. Voorspelt deze effectieve Hamiltoniaan een singlet of een triplet grondtoestand? Schrijf de golffunctie (Ψ_T) voor het molecuul op als Slater determinant.*

Opgave 5.4 *Bereken de energie van het molecuul als verwachtingswaarde*

$$E = \frac{\langle \Psi_T | \mathsf{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle}, \tag{2}$$

waarbij H *de totale Hamiltoniaan voor B_2 is.*

Aanwijzing: je hebt hiervoor de routines `do_twoelec` en `energy_F` nodig. De eerste routine rekent alle benodigde integralen over de Coulomb operator $1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ uit. Deze integralen worden ook wel elektron-repulsie-integralen genoemd. Als invoer heeft deze routine het structure `H1` nodig, waar alle informatie over de AO basis in zit:

```
ERI= do_twoelec(H1);
```

Dit kost een paar minuten rekentijd, dus zorg ervoor dat je dit niet te vaak opnieuw doet. De energie kun je nu berekenen met:

```
[E,F]=energy_F(H1,C0,ndubbel,nenkel,ERI);
```

waarbij `C0` de 10x10 matrix is waarvan iedere kolom bij een MO hoort. Om een triplet-determinant te maken zet je `ndubbel=4` en `nenkel=2`, d.w.z., de MOs `C0(:,[1 2 3 4])` krijgen ieder twee elektronen en de MOs `C0(:,[5 6])` krijgen ieder één elektron. De energie komt terug in `E`. Let op: je moet er zelf nog de kern-kern repulsie bij optellen.

Behalve de energie geeft de routine `energy_F` ook een verbeterde effectieve één-elektron-matrix terug, de volledige Fock-matrix `F`. Dit is de matrix van de Fock operator die behalve de core hamiltonian ook de Coulomb en exchange operatoren bevat, zie Engel, paragrafen 10.5 en 16.3. In deze Fock-matrix is rekening gehouden met de gegeven orbital bezetting.

Opgave 5.5 *Bereken nieuwe MOs en orbital energiën met behulp van de Fock matrix* `F`*, i.p.v. de core Hamilton matrix* `H0`*, en maak een nieuw MO schema.*

Aanwijzing: bewaar de eerste set orbitalen in `C0` en stop de nieuwe orbitalen in de variabele `C`:

```
[C,e] = g_diag(F, S);
```

Opgave 5.6 *Bereken opnieuw de energie en probeer deze in een aantal iteraties te convergeren.*

Aanwijzing: je kunt op de volgende manier 10 iteraties uitvoeren:

```
[E,F]=energy_F(H1,C,4,2,ERI);
energie=E
for i=2:10
   [C,e] = g_diag(F, S);
   [E,F] = energy_F(H1,C,4,2,ERI);
   energie(i,1)=E
end
```

Opgave 5.7 *Bereken de energie van de toestand met elektronenconfiguratie* $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p_z\sigma_g)^2$.

Aanwijzing: begin opnieuw met de MOs behorende bij de core Hamiltoniaan `C0`. Je kunt een andere toestand krijgen door de MOs zelf in een andere volgorde te zetten (dus niet volgens het Aufbau principe), b.v.:

```
C=C0(:,[1:3 5 6 4 7:10])
```

Opgave 5.8 *Is de grondtoestand van* B_2 *bij* $R = 3$ *in een sto-3g basis nu een singlet of een triplet?*

Opgave 5.9 *Onderzoek wat in een sto-3g basis de grondtoestand is bij* $R = 7$