

Chemische binding II, Opdracht 2

12 november 2003

2 Effectieve Hamiltoniaan voor B_2

In opdracht I waren de matrix elementen van een effectieve Hamiltoniaan voor B_2 gegeven. In deze opdracht gaan we zelf een effectieve Hamiltoniaan construeren. We beginnen met de “bare nucleus 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 4 van CB I). We maken gebruik van een aantal gegeven MATLAB routines voor berekeningen met Gaussische basis sets.

Opgave 2.1 *Definieer de basis, de ladingen en de posities van de kernen voor een bindingsafstand van $R=3$ bohr.*

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 contracted Gaussian van de vorm:

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

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 gedefinieerd 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 coëfficiënten `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 definiëren 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 bare-nucleus hamiltonian matrix hebben we alleen de één elektron kinetische energiematrix H1.T en de elektron-kern attractie matrix elementen H1.K nodig:

```
H0 = H1.T+H1.K
```

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

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

Opgave 2.2 Maak een MO diagram op basis van C0 en e0. Wat is er allemaal vreemd aan deze “effectieve” Hamiltoniaan?

Opgave 2.3 Verdeel nu volgens het Aufbau principe de 10 elektronen van B₂ over de orbitals. Voorspelt deze effectieve Hamiltoniaan een singlet of een triplet grondtoestand? Schrijf de golf functie (Ψ_T) voor het molecuul op als Slater determinant.

Opgave 2.4 Bereken de energie van het molecuul als verwachtingswaarde

$$E = \frac{\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle}, \quad (2)$$

waarbij \hat{H} de clamped-nuclei hamiltoniaan voor B₂ is.

Aanwijzing: je hebt hiervoor de routines `do_twoelec` en `energy_F` nodig. De eerste routine rekt 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 rektijd, 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 (de Fock-matrix) F terug. In deze Fock-matrix is rekening gehouden met de gegeven orbital bezetting.

Opgave 2.5 Bereken nieuwe MOs en orbital energiën met behulp van de Fock matrix F, i.p.v. de bare-nucleus 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 2.6 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 2.7 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 bare-nucleus 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 2.8 Is de grondtoestand van B_2 bij $R = 3$ in een $sto-3g$ basis nu een singlet of een triplet?

Opgave 2.9 Onderzoek wat in een $sto-3g$ basis de grondtoestand is bij $R = 7$