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:

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

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 bare-nucleus hamiltonian matrix hebben we alleen de één elektron kinetische energiematrix `H1.T` en 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;
[C0,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 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 2.4 *Bereken de energie van het molecuul als verwachtingswaarde*

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

waarbij $\hat{H}$ de clamped-nuclei 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 (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* $R = 7$