

Praktikum Computational Chemistry

Das Wasserstoffmolekül H_2 soll mittels Hartree–Fock- und CI-Rechnungen untersucht werden. Als Basissatz soll die *vgz*-Basis benutzt werden. Gehen Sie hierzu von der in Blatt 11 zur Erstellung der Potentialkurven (nicht zur Geometrieoptimierung) verwendeten Muster-Eingabedatei

muster.inp

aus. Um die Eingabe von H_2^+ auf H_2 umzustellen, müssen Sie bei den Angaben hinter \$CONTRL

```
SCFTYP=roh mult=2 icharg=1
```

in

```
SCFTYP=rhf mult=1 icharg=0
```

ändern. Dadurch erhalten Sie die Eingabedatei für Hartree–Fock-Rechnungen. Desweiteren sollen diesmal die zu untersuchenden Molekülstrukturen in Aufgabe 1 und 2 automatisch generiert werden. Hierzu muß „RUNTYP=energy“ durch „RUNTYP=surface“ ersetzt werden und zusätzlich folgendes angegeben werden:

```
$SURF IVEC1(1)=1,2 IGRP1(1)=2 NDISP1=Punkteanzahl  
GRID1(1)=a1,a2,...,aPunkteanzahl  
$END
```

Diese Eingabe bedeutet folgendes:

1. Durch IVEC1(1)=1,2 wird ein Richtungsvektor von Atom1 nach Atom2 definiert. Die Atomnummerierung bezieht sich hierbei auf die Reihenfolge in der \$DATA\$-Gruppe bzw. der Reihenfolge, in der GAMESS bei Anwendung von Symmetrieeoperationen (siehe Blatt 13) die Atomlagen erzeugt.
2. Die Atome in IGRP1(1) werden mit fixierter relativer Anordnung in Richtung IVEC1(1) verschoben.
3. Die benötigte Entfernung der Zentren von Atom1 und Atom2 wird durch Angabe von GRID1(1) spezifiziert, wobei hier die Orientierung (bei negativen Werten wird die Entfernung von Atom1 und Atom2 kleiner) und der Vorfaktor des Translationsvektors IVEC1(1) angegeben werden.
4. Die in GRID1(1) angegebene Anzahl von Punkten muß zusätzlich durch NDISP1 bekannt gemacht werden.

Beispiel:

```
$SURF IVEC1(1)=1,2 IGRP1(1)=2 NDISP1=2  
GRID1(1)=-2.,4.  
$END
```

Bei einer Startstruktur von Atom1 an $(x_1, y_1, z_1)^T$ und Atom2 an $(x_2, y_2, z_2)^T$ erzeugt der Richtungsvektor (IVEC(1)=1,2) $\mathbf{r} = (x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1)^T$ mit den Vorfaktoren in GRID1(1) die beiden Strukturen

- Atom1 an $(x_1, y_1, z_1)^T$, Atom2 an $(x_2, y_2, z_2)^T - 2 \cdot \mathbf{r}$
- Atom1 an $(x_1, y_1, z_1)^T$, Atom2 an $(x_2, y_2, z_2)^T + 4 \cdot \mathbf{r}$.

Aufgaben:

1. Berechnen Sie die elektronische Energie des H_2 in der Hartree–Fock-Näherung bei verschiedenen H–H-Abständen R . Stellen Sie die Potentialkurve $V(R)$ graphisch dar. (minimale Entfernung: 0.2 Å, maximale Entfernung: 20 Å.) Bestimmen Sie graphisch anhand dieser Potentialkurve den Gleichgewichtsabstand R_e (d.h. das Minimum von $V(R)$) und den zugehörigen Energiewert $V(R_e)$. Untersuchen Sie das Verhalten der Potentialkurve für große Abstände und vergleichen Sie den asymptotischen Wert der HF-Rechnung mit der exakten asymptotischen Energie. Berechnen Sie die klassische Dissoziationsenergie in Hartree–Fock-Näherung.
2. Berechnen Sie nun die elektronische Energie des H_2 mit Hilfe des CI-Verfahrens. Fügen Sie dazu in der Eingabedatei bei den Angaben hinter \$CONTRL nach MPLEVL=0 die Angabe

```
CITYP=GUGA
```

ein und fügen Sie die Zeile

```
$CIDRT NDOC=1 IEXCIT=2 NFZC=0 NVAL=69 MXNINT=705268 $END
```

hinter der \$CONTRL .. \$END Sequenz ein. NDOC=1 bedeutet, daß in der Referenzdeterminante ein Molekülorbital doppelt besetzt ist. IEXCIT=2 gibt an, daß maximal zweifache Anregungen (also Singles und Doubles) aus besetzten in leere Molekülorbitale der Referenzdeterminante erlaubt sind. NFZC=0 sagt, daß keine Molekülorbitale in der Referenzdeterminante doppelt besetzt bleiben sollen. NVAL gibt die Anzahl der unbesetzten Orbitale an, die im CI berücksichtigt werden sollen. Beachten Sie, daß diese Angaben sowohl die Anzahl an aktiven Elektronen als auch der aktiven Molekülorbitale spezifiziert! MXNINT hat nur technische Bedeutung.

Da die Gesamtbasis in der vqz -Basis für H_2 70 Orbitale enthält, entspricht diese Rechnung einem vollen CI („Full-CI“).

Stellen Sie die Potentialkurve $V(R)$ graphisch dar. Bestimmen Sie graphisch anhand dieser Potentialkurve den Gleichgewichtsabstand R_e (d.h. das Minimum von

$V(R)$) und den zugehörigen Energiewert $V(R_e)$. Untersuchen Sie das Verhalten der Potentialkurve für große Abstände und vergleichen Sie mit dem Ergebnis der SCF-Rechnung und mit der exakten asymptotischen Energie. Berechnen Sie die klassische Dissoziationsenergie.

3. Führen Sie am Gleichgewichtsabstand und für eine Struktur im asymptotischen Bereich (z.B. $R = 10$ Ångström) weitere CI-Rechnungen durch, in denen der CI-Raum beschränkt ist („Truncated-CI“). Dazu muß in der Zeile

```
$CIDRT NDOC=1 IEXCIT=2 NFZC=0 NVAL=69 MXNINT=705268 $END
```

der Wert von NVAL verändert werden. Führen Sie nun für die beiden betrachteten Strukturen Rechnungen für $NVAL=1,2,3,4,5,\dots$, aus. Diskutieren Sie das Konvergenzverhalten in NVAL im Hinblick auf statische und dynamische Beiträge zur Korrelationsenergie. Welche Unterschiede zeigen sich zwischen den beiden Strukturen? Erklären Sie!