

Практикум 1

Пакет квантовохимических программ Orca. Метод Хартри-Фока. Хартри-фоковский предел базисного набора. Задача о молекуле водорода

Базовая часть сегодняшнего занятия будет состоять из решения задачи об основном состоянии молекулы водорода H_2 . Это простейшая двухатомная молекула, состоящая из двух протонов и двух электронов, идеально подходит в качестве модельной для демонстрации основных особенностей различных методов решения (много)электронного уравнения Шредингера. Основное состояние молекулы – синглетное $^1\Sigma^+$ состояние. Попробуем смоделировать это состояние в широком диапазоне межъядерных расстояний $r(H-H)$, вычислим энергию диссоциации молекулы D_e , равновесное межъядерное расстояние r_e , потенциалы ионизации в рамках различных подходов.

1. Как в общих чертах должна выглядеть потенциальная кривая для молекулы H_2 ? Найдите основные экспериментальные данные об этой молекуле: энергии диссоциации D_e и D_0 (а чем они отличаются друг от друга?), равновесное межъядерное расстояние r_e , потенциал ионизации (= тепловой эффект реакции $H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$, взятый с обратным знаком).
2. Начнем решение этой задачи в наиболее простом базисе из всех возможных – минимальном базисе STO-3G. Вычислите потенциальную кривую основного состояния в этом базисе в рамках ограниченного метода Хартри-Фока (ОХФ, RHF) и по ней – спектроскопические постоянные D_e и r_e . При необходимости используйте интерполяцию сплайном для восстановления недостающих точек потенциальной кривой. Правильно ли воспроизводится диссоциационный предел?
3. Попробуйте решить эту же задачу в более обширных базисных наборах: SVP, DZP, TZVP (одном или более). Как изменяются результаты? Как изменяется энергия молекулы при расширении базиса для некоторой заданной точки (скажем, $r = 0.74 \text{ \AA}$)?
4. Как Вы считаете, какие факторы вносят наибольший вклад в погрешность вычисленных спектроскопических постоянных?
5. При полученном Вами значении равновесного межъядерного расстояния оцените потенциал ионизации молекулы водорода по теореме Купманса. Насколько сильно оценка отличается от экспериментальных данных? Какие погрешности не позволяют этой оценке быть более точной?
6. Проведите аналогичные расчёты в том же базисе для молекулярного катиона H_2^+ (только один электрон). Поскольку число электронов в этом катионе нечетное, необходимо воспользоваться неограниченным вариантом метода Хартри-Фока (НХФ, UHF) (заметим, что для системы со всего лишь одним электроном двухэлектронная часть в гамильтониане отсутствует, и в итерационном процессе поиска решения здесь нет необходимости).
7. Вычислите адиабатический (с учетом изменения межъядерного расстояния при ионизации) и вертикальный (считаем межъядерное расстояние постоянным при отрыве электрона) потенциалы ионизации молекулы водорода. Какой из результатов оказывается ближе к эксперименту?
8. Визуализируйте электронную плотность молекулы водорода в программе Avogadro или Chemcraft.