

כימיה קוונטית - תרגיל מספר 3 - המשך Hartree Fock

inbaloz@mail.tau.ac.il

שאלה 1 - אנרגיית קורלציה

כיצד מוגדרת אנרגיית הקורלציה ומה הסימן שלה (חיובי/שלילי)? מדוע נבדלת אנרגיית HF מאנרגיית מצב היסוד המדויקת של המערכת?

שאלה 2

המירו את הביטוי עבור הנארגיה של הספין אורביטלות, $\langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_{b=1}^N \langle \chi_i \chi_b | | \chi_i \chi_b \rangle$, לביטוי עבור מערכת קליפה סגורה במונחים של האורביטלות המרחביות המולקולריות (משוואה 363 ברשימות הקורס):

$$\varepsilon_i = \left(\psi_i \left| \hat{h} \right| \psi_i \right) + \sum_{b=1}^{N/2} 2 (ii|bb) - (ib|bi) = h_{ii} + \sum_{b=1}^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib}$$

שאלה 3

הוכיחו את משוואה (394) מרשימות הקורס.

שאלה 4

הוכיחו את משוואה (397) מרשימות הקורס.

שאלה 5

1. השוו בין חישוב Hartree-Fock תוך שימוש בבסיס מינימלי למולקולת H_2O לעומת מולקולת H_2S . פרטו על השוני והדמיון בהתייחס לאספקטים הבאים:

(א) מספר האלקטרונים בכל מולקולה.

(ב) מבנה הבסיס המינימלי לכל אטום בשתי המולקולות.

(ג) מימדן של דטרמיננטת סליטר ושל המשוואה הסקולרית.

(ד) מספר האורביטלים המאוכלסים ומספר האורביטלים הוירטואליים.

2. בטבלה 1 מובאות תוצאות חישובי HF/STO-3G עבור מולקולת H_2O ומולקולת H_2S . הגיאוטריות נקבעו בהתאם לנסיון.

(א) לאיזו מבין המולקולות אנרגיה אלקטרונית כוללת נמוכה יותר? מדוע? (רמז: התייחסו לאיבר המשיכה בהמילטוניאן)

(ב) אורביטלי הערכיות המולקולריים עבור H_2O הינם אורביטלים 5 – 2. עבור H_2S אלה אורביטלים 9 – 6. הסבירו מדוע אורביטלים אלה מזוהים כאורביטלי הערכיות.

(ג) לאיזו מבין המולקולות אורביטלי ערכיות גבוהים יותר באנרגיה? מדוע?

Property	H ₂ O	H ₂ S
Bond length (Å)	0.95	1.328
Bond angle	104.5	92.2
Dipole moment (D)	1.74	1.02
Total electronic E (a.u.)	-74.96175	-394.31163
E MO 1 (a.u.)	-20.24094	-90.74556
E MO 2 (a.u.)	-1.27218	-8.64806
E MO 3 (a.u.)	-0.62173	-6.28057
E MO 4 (a.u.)	-0.45392	-6.27842
E MO 5 (a.u.)	-0.39176	-6.27490
E MO 6 (a.u.)	---	-0.89851
E MO 7 (a.u.)	---	-0.50076
E MO 8 (a.u.)	---	-0.39521
E MO 9 (a.u.)	---	-0.27816

טבלה 1: סך האנרגיה האלקטרונית ואנרגיות האורביטלות המולקולריות עבור H₂O ו-H₂S כפי שהתקבלו מחישובי HF/STO-3G.

שאלה 6

אופרטור הצפיפות מוגדר על ידי $\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r})$. השתמשו בכללים לחישוב אלמנטי מטריצה סביב דטרמיננטות סלייטר ובכללי ההמרה מהצגה ספין-אורביטלית להצגה של אורביטלות מרחביות על מנת להראות כי מתקיים (משוואה 374):

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi_0 \rangle = 2 \sum_{a=1}^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2$$

שאלה 7 - בסיסי STO - LG

אורביטל 1s של אטום מימן מיוצג בבסיס STO - 1G על ידי הפונקציה $f_1(r) = e^{-0.27r^2}$, בבסיס STO - 2G על ידי הפונקציה $f_2(r) = 0.68e^{-0.15r^2} + 0.43e^{-0.86r^2}$ ובבסיס STO - 3G על ידי הפונקציה

$$f_3(r) = 0.44e^{-0.11r^2} + 0.53e^{-0.41r^2} + 0.15e^{-2.23r^3} \quad (1)$$

עבור כל אחת מהפונקציות $f_i(r)$ שרטטו גרף של $f(r)$ בטווח של 0 - 5 Å (השאלה דורשת שימוש ב-Matlab\Mathematica ודומיהן). על אותו גרף שרטטו אורביטל סלייטר אטומי בעל הצורה $s(r) = \left(\frac{\xi}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\xi r}$, כאשר $\xi = 1$.

1. איזו מבין הפונקציות $f_i(r)$ מתארת בצורה הטובה ביותר את התנהגות האורביטל רחוק מהראשית? התייחסו לדמיון\הבדל בין אורביטל סלייטר לבין ה-contracted Gaussian קרוב לראשית.

2. בחרו שרירותית את אחד ממקדמי האקספוננטים במשוואה 1 ושנו אותו כרצונכם. שרטטו את התוצאה על הגרף שהכנתם בשלב הקודם. מה למדתם על טיב התוצאה? האם מותר לנו לשנות כך את המקדמים? (רמז: איזה תנאי בסיסי על הפונקציה שלנו לקיים?)

שאלה 8 - בסיסים STO - 3G, 3 - 21G ו-31G*

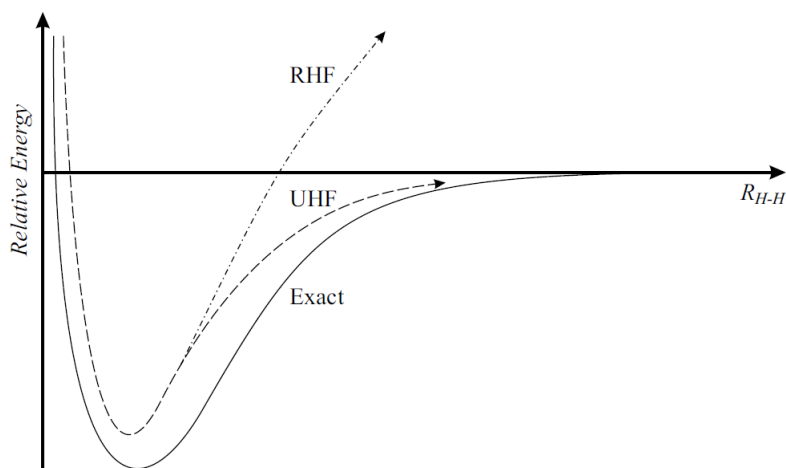
בטבלה הבאה מובאות תוצאות מחישוב Hartree-Fock עבור מולקולת מתאן:

Basis set	HF Energy (<i>a.u.</i>)
<i>STO-3G</i>	-39.727
4-31 <i>G</i>	-40.140
6-31 <i>G</i> *	-40.195

1. הסבירו את המבנה של כל אחד מהבסיסים.
2. מהו גודלו של כל בסיס עבור מולקולת המתאן?
3. הסבירו מדוע אנרגיות HF המתקבלות מבסיסים 4-31*G* ו-6-31*G** נמוכות יותר מאנרגיית HF המתקבלת מהבסיס *STO-3G*.

שאלה 9 - עקומת הפוטנציאל עבור מולקולת המימן

באיור 1 מובאת עקומת הפוטנציאל המדויקת עבור מולקולת מימן, וכן עקומות הפוטנציאל המתקבלות מחישובים של restricted HF (RHF) ו-unrestricted HF (UHF). השאלה דנה ב-RHF בלבד. האם תוצאות ה-RSH מבטאות היטב את הפוטנציאל בפועל במרחקים קצרים? ובמרחקים ארוכים? מדוע? (רמז: כיצד מחושב ב-HF הפוטנציאל שאלקטרון נתון רואה משאר האלקטרונים במערכת?)



איור 1: עקומת הפוטנציאל עבור אטום מימן.