

QFL - 5608 e QFL - 1515:
Métodos Ab Initio Multiconfiguracionais:
Introdução e Aplicações Recentes
Lista de Exercícios VI

Antonio Carlos Borin

07/06/2018

Os exercícios foram planejados para serem executados com o software ORCA. No entanto, outros softwares poderão ser utilizados.

1. Calcule a energia do átomo de Ne com as bases atômicas cc-pVXZ ($X = 2, 3, 4, 5, 6$), empregando o método RHF.
 - (a) Analise, graficamente, a convergência da energia RHF.
 - (b) Empregando um método de extrapolação, estime o limite de energia RHF.
 - (c) Sabendo que a energia experimental é -129.056 Hartree, calcule a energia de correlação para cada base atômica utilizada.
 - (d) Determine o valor de energia de correlação empregando o limite RHF.
 - (e) Descreva a convergência da energia de correlação, em função da base atômica.
 - (f) Empregando o método MP2, calcule a fração da energia de correlação recuperada em cada caso.
2. Calcule a curva de energia potencial das moléculas CO e H₂ empregando os métodos RHF e MP2, com a base atômica cc-pVTZ. Coloque as duas curvas em um único gráfico e compare os valores de distância internuclear de equilíbrio e energia de dissociação obtidas com os dois métodos.
3. Calcule a energia total das moléculas de H₂ ($R_e = 1.398$ bohr), BH ($R_e = 2.329$ bohr) e HF ($R_e = 1.733$ bohr) usando os métodos RHF e MP2, nas seguintes distâncias internucleares: R_e , $1.5R_e$ e $2.0R_e$. As bases atômicas devem ser: cc-pVQZ para as moléculas H₂ e BH; para o HF use cc-pVDZ. Supondo que as energias exatas sejam: (i) R_e H₂ = -1.17379363 au, HF =, BH = -25.23556718 au e HF = -100.22864103 au; (ii) $1,5 \times R_e$: H₂ = -1.12880173 au, BH = -25.18321859 au e HF = -100.14021053 au; (iii) $2,0 \times R_e$: H₂ = -1.07023951 au, BH = -25.13281408 au e HF = -100.06356181 au calcule a energia de correlação em cada caso. Verifique se a convergência ocorreu de maneira semelhante para cada uma das distâncias internucleares.
4. Usando a molécula de H₂ e a base atômica cc-pVDZ, faça o seguinte:
 - (a) Calcule a energia RHF na distância internuclear de equilíbrio ($R_e = 0.741 \text{ \AA}$) e $R_e = 5.00 \text{ \AA}$. Calcule a energia de dissociação e compare com o valor exato.

- (b) O erro obtido para a energia de dissociação é atribuído à deficiência do método RHF descrever a correlação eletrônica. Uma maneira de introduzir correlação eletrônica, ainda empregando o método Hartree-Fock, é utilizar o método UHF (unrestricted Hartree-Fock). Repita os cálculos do item anterior, empregando o método UHF; não esqueça de usar uma opção para *broken symmetry*. Compare com os valores obtidos no item anterior. A partir dos resultados obtidos, calcule a energia de dissociação; compare os orbitais moleculares UHF com os RHF; verifique se a função de onda UHF é autofunção do operador de spin total. Como um teste final, repita o resultado sem usar a opção *broken symmetry* e veja o resultado.
- (c) Calcule a energia do estado tripleto da molécula de H_2 na distância de equilíbrio $R_e = 5.00 \text{ \AA}$. Usando esse valor de energia e a energia para a distância internuclear de equilíbrio, calcule a energia de dissociação. Compare com o valor exato e explique o resultado.
5. Outra maneira de incluir correlação eletrônica é empregando o método MP2.
- (a) Usando uma função de onda RHF, calcule a energia MP2 da molécula de H_2 na distância internuclear de equilíbrio e em $R_e = 5.00 \text{ \AA}$. Calcule a energia de dissociação e discuta o resultado.
- (b) Usando uma função de onda UHF, repita as etapas do item anterior e discuta os resultados.