

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

Antonio Carlos Borin

20/06/2018

1. Com a geometria do dímero de água apresentada na Tabela 1, calcule:
 - (a) a energia de interação, $\Delta AB = E_{AB} - (E_A + E_B)$, no nível Hartree-Fock empregando as bases atômicas cc-pVnZ ($n = D, T, Q, 5$).
 - (b) a energia de interação *counterpoise-correction*: $\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB} - (E_A^{CP} + E_B^{CP})$ no nível HF/cc-pVDZ. Discuta o efeito da superposição de base no cálculo da energia de interação.
 - (c) faça o mesmo para o nível HF/cc-pV5Z. Discuta o efeito da base atômica.
2. Realize cálculos full-ci para o átomo de He usando os seguintes conjuntos de bases atômicas: cc-pVXZ ($X = 2, 3, 4, 5, 6$). Calcule, também, a energia de correlação para cada caso.

Uma das maneiras de realizar cálculo full-ci com o ORCA é utilizando o input:

```
# Full CI He calculation
! RHF cc-pVDZ TightSCF
%mdci CIType CISD
Ewin -4,1e10
End
* xyz 0 1
He 0.0 0.0 0.0
*
```

3. Neste exemplo, examinaremos os resultados de um cálculo full-ci para a molécula de H_2 , empregando base atômica cc-pVDZ.
 - (a) Na região de equilíbrio, calcule a energia RHF e a energia full-ci. Qual o valor da energia de correlação eletrônica?
 - (b) Na região de equilíbrio, qual (ou quais) configuração eletrônica domina a função de onda do estado fundamental?
 - (c) Na região de dissociação (distância internuclear grande), qual a energia full-ci?
 - (d) A partir dos resultados anotados para os itens anteriores, calcule a energia de dissociação e compare com o valor experimental. Como esse valor se compara à energia de dissociação calculada com o método RHF?

Tabela 1: Coordenadas cartesianas para o dímero de água (a.u.) otimizadas empregando o nível de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (Theor. Chem. Acc. 97, 150–157).

Átomo	x	y	z
O	-2.666 109 5	0.120 399 5	0.000 000 0
H	-3.302 569 7	-0.785 537 0	-1.430 432 1
H	-3.302 569 7	-0.785 537 0	1.430 432 1
O	2.800 048 3	-0.125 879 1	0.000 000 0
H	1.006 003 7	0.105 080 4	0.000 000 0
H	3.473 430 2	1.552 958 4	0.000 000 0

- (e) Descreva a função de onda full-ci do estado fundamental do H_2 na região de dissociação. Quais termos (iônicos/covalentes) estão presentes? Como esse resultado pode ser comparado ao obtido com o método RHF?
4. Com a base atômica cc-pVTZ, calcule a energia full-ci do átomo de He e dos sistemas contendo dois e três átomos de He sem interação (distância internuclear grande, p.ex, 100,0 Å. A energia do sistema com dois átomos de He isolados é igual a duas vezes a energia de um único átomo de He? E no caso de três átomos de He isolados? Comente os resultados.
- (a) Faça o mesmo calculando as energias com o método CISD.
- (b) Compare os valores de energia para o átomo de He obtidos com os métodos full-ci e cisd. Explique o resultado.
- (c) Compare e discuta os resultados para os sistemas contendo dois e três átomos de He com os obtidos com o método full-ci.
5. Neste exemplo vamos explorar algumas propriedades de cálculos CIS, empregando a molécula de água e bases atômicas cc-pVDZ; os três estados excitados de energia mais baixa deverão ser calculados. Otimize a geometria (C_{2v}) da molécula no nível MP2/cc-pVDZ e, com a geometria otimizada, responda às seguintes questões:
- (a) Qual a energia Hartree-Fock?
- (b) Qual o número de CSF's?
- (c) Qual a energia CIS para o estado fundamental? Explique.
- (d) Em relação aos estados excitados:
- Qual a configuração dominante para cada um deles?
 - Analisando a simetria dos orbitais espaciais envolvidos na formação dos estados excitados, identifique a simetria espacial de cada um dos estados eletrônicos excitados. Confronte seu resultado com a simetria identificada pelo programa.
 - Empregando teoria de grupos, identifique quais transições eletrônicas serão permitidas e/ou proibidas.
 - Analisando os valores de momento de transição calculados, confirme a previsão que você fez no item anterior.
 - Com base nos valores de momento de transição, identifique as transições mais intensas e as respectivas energias de absorção.

Para um cálculo CIS com o ORCA, pode-se usar o seguinte input:

```
! HF TightSCF
! PrintBasis 3-21G
%cis
nroots 8 # the number of excited states to be calculated.
maxdim 30 # the maximum dimension of the expansion space in the
# Davidson procedure.
# dcorr n
# n=1-4. The meaning of the four algorithms
# algorithm 1 Is perhaps the best for small systems. May use a
#           lot of disk space
# algorithm 2 Stores less integrals
# algorithm 3 Is good if the system is large and only a few
#           states are to be made. Safes disk and main memory.
# algorithm 4 Uses only transformed RI integrals. May be the
#           fastest for large systems and a larger number of states
# Triplets true : do triplets states
# EWin -3,100 (orbital energy window in Eh)
# Etol 1e-3 the required convergence of the energies of the excited
# states (in Eh)
# Rtol 1e-5 required convergence on the norm of the residual vectors.
# essential for metal edges.
# For ligand edges, the contributions are much smaller.
end #cis
%output
print[p_mos] 1
end #output
* xyz 0 1
H 0.00 0.00 0.00
H 0.00 0.00 0.741
*
```

6. Ainda com a molécula de água e a base atômica cc-pVDZ, vamos realizar alguns cálculos CI envolvendo os seguintes tipos de excitação: duplas, triplas e quádruplas. Neste caso, serão calculados quatro estados eletrônicos, o fundamental e três excitados.
- Qual o valor da energia do estado fundamental em cada um dos casos? No que isso difere do resultado CIS?
 - Calcule a energia de correlação para o estado fundamental em cada um dos casos.
 - As energias dos estados excitados são mais negativas ou positivas do que as obtidas no cálculo CIS? Explique.
 - Estude a convergência da energia de cada um dos estados eletrônicos em função da ordem de excitação eletrônica.