

Оптимизация базисных наборов для учёта межатомной электронной корреляции в системе He_2

Кафедра Электрохимии
Лаборатория Химии Высоких Энергий

Курсовая работа
по строению молекул
студентки 411 группы
Брилинг К.Р.

Научный руководитель:
к.ф-м.н., с.н.с. Лайков Д.Н.
Преподаватель:
д.ф-м.н., проф. Новаковская Ю.В.

Строение исходных наборов

l	n_l						N_l					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
L1	2	1					15	6				
L2	3	2	1				17	8	5			
L3	4	3	2	1			18	9	7	5		
L4	5	4	3	2	1		20	10	8	6	5	
L5	6	5	4	3	2	1	19	11	9	7	5	4

n_l — число функций для каждого углового момента

N_l — из скольких элементарных гауссовых функций они состоят

Строение добавочных наборов

Число элементарных гауссовых функций для углового момента l :

l	атомные						связевые						
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	
A1	1	1					B0	1					
A2	1	1	1				B1	1	1				
A3	1	1	1	1			B2	1	1	1			
A4	1	1	1	1	1		B3	1	1	1	1		
A5	1	1	1	1	1	1	B4	1	1	1	1	1	
A22	2	2	2				B5	1	1	1	1	1	1
A33	2	2	2	2			B33	2	2	2	2		
A222	3	3	3				B44	2	2	2	2	2	
A333	3	3	3	3			B222	3	3	3			

Критерии

- ▶ Энергия взаимодействия двух атомов гелия

$$U(r) = E_{\text{He}_2}^{\text{He}_2}(r) - 2 E_{\text{He}}^{\text{He}_2}(r) \quad (1 E_h \approx 315775 \text{ K})$$

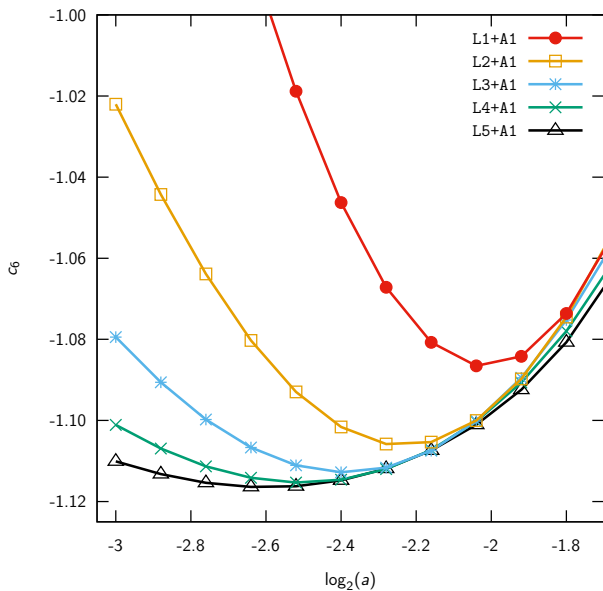
- ▶ Средневзвешенная энергия

$$\mathcal{E} = \int_0^\infty U(r) w(r) r^2 dr, \quad w(r) = e^{-\exp(2 \cdot (3.5 - r))}$$

$$r_n = 2^{n/16}, \quad 2 \leq r \leq 32$$

- ▶ Дисперсионный коэффициент c_6
- ▶ U_{\min}, r_{eq}
- ▶ Поляризуемость

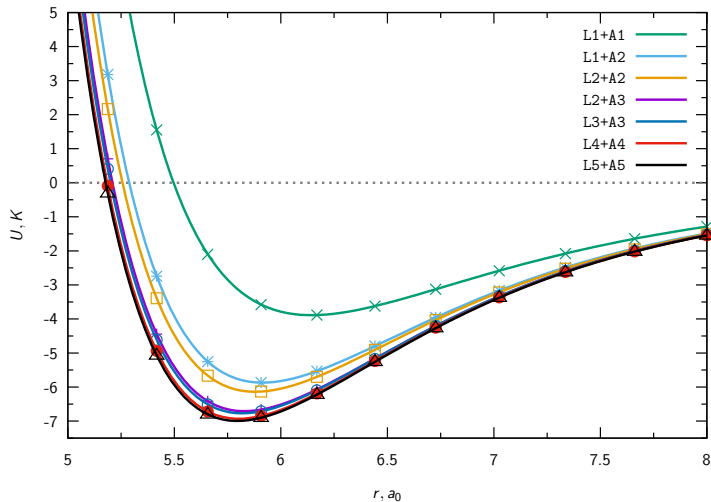
Зависимость c_6 от показателя экспоненты



Оптимизированные показатели экспоненты

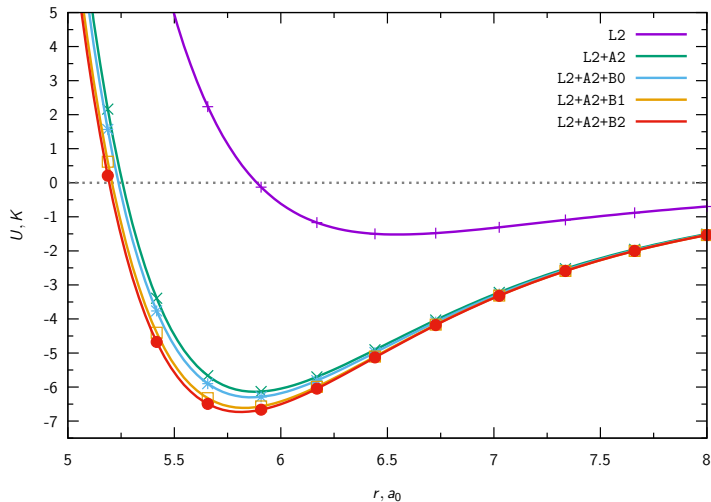
	a_e					a_{c_6}
	A1	A2	A3	A4	A5	
L1	0.3161	0.3240				0.2475
L2		0.2816	0.2834			0.2129
L3			0.2975	0.2769		0.1912
L4				0.2758	0.26 ± 0.01	0.1764
L5						0.1654

Угловой момент



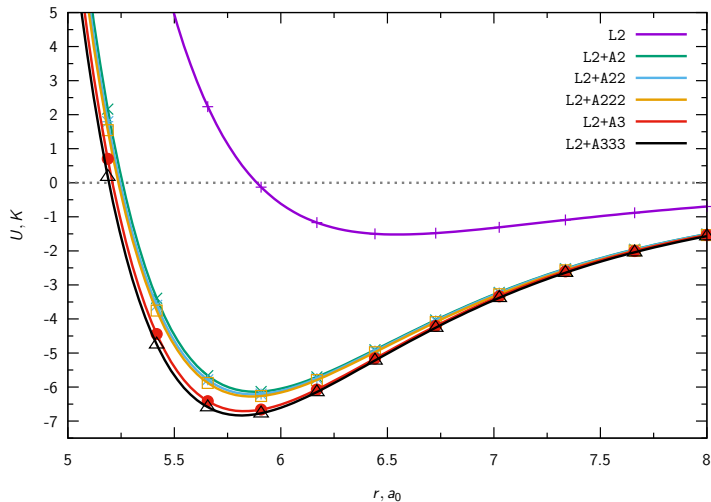
$a_a = 0.25$

Связевые функции



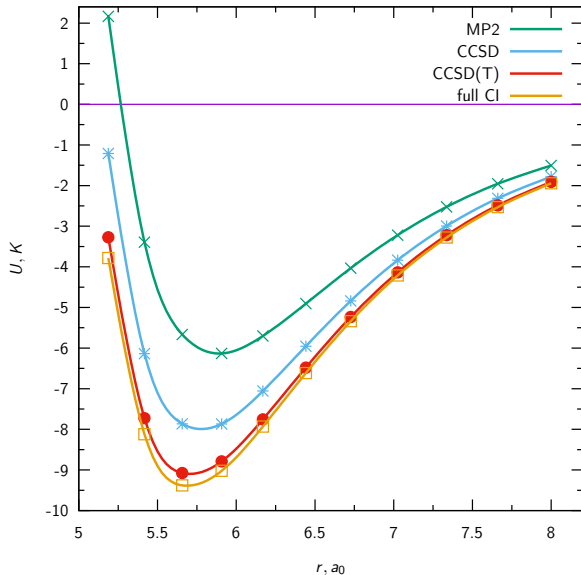
$$a_a = 0.25, a_b = 0.5$$

Расщепление



$a_a = 0.25$ в A2, A3; 0.25, 0.5 в A22; 0.125, 0.25, 0.5 в A222, A333

Более совершенные методы



L2+A2, $a_0 = 0.25$

метод	r_{eq}	U_{eq}, K
MP2	5.918	-6.133
CCSD	5.784	-7.961
CCSD(T)	5.678	-9.078
Full CI	5.730	-9.452

Лучшие наборы

набор	$M/\text{атом}$	U_{\min}, K	% от предела MP2
(L1+A1)	9	-3.887	54.4
L1+A2	14	-5.883	82.4
L2+A2	23	-6.133	85.9
L2+A3	30	-6.676	93.5
L3+A3	46	-6.733	94.3
L3+A4	55	-6.870	96.2
L4+A4	80	-6.888	96.5
L4+A5	91	-6.928	97.0
L5+A5	127	-6.951	97.4

$$a_a = 0.25$$

Выводы

- ▶ Для точного описания взаимодействия в системе He_2 необходимо добавление в базисный набор особым образом подобранных функций
- ▶ Уже один «слой» добавочных атомных функций с угловым моментом вплоть до наибольшего, присутствующего в исходном наборе (а лучше, на единицу больше), обеспечивает вполне разумную точность. Оптимальная экспонента ≈ 0.25 . Включение большего числа слоёв слабо увеличивает точность, но сильно увеличивает затраты.
- ▶ Использование связевых функций даёт улучшения, но вносит большую суперпозиционную ошибку. От них можно отказаться, если использовать чисто атомные наборы, включающие функции с угловым моментом на единицу больше, чем в исходном наборе.