

Weak Interactions in Rare-Gas Dimers DFT vs. CCSD(T)

<u>Marzena Nieradka</u>¹ Teobald Kupka¹, Michał Stachów¹, Leszek Stobiński², Piotr Nowak³

Konferencja Użytkowników Komputerów Dużej Mocy Zakopane,28.02-1.03.2013r ¹ Wydział Chemii Uniwersytetu Opolskiego, 45-052 Opole, Polska
² Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk w Warszawie, 01-224 Warszawa, Polska
³ Politechnika Opolska, 45-758 Opole, Polska

Rodzaje oddziaływań



http://www.physicsmasterclasses.org/exercises/keyhole/pl/theory/main-5.html

Oddziaływania van der Waalsa





Elektrony w atomach i cząsteczkach zajmują różne położenia z określonym przez mechanikę kwantową prawdopodobieństwem.

Cząsteczka z ustalonymi położeniami elektronów ma na ogół różny od zera moment dipolowy. Moment ten może polaryzować sąsiadujące cząsteczki, co prowadzi do oddziaływania. Całkowita siła jest równa średniej tego oddziaływania dla możliwych położeń elektronów.

Dokładny rachunek prowadzi do wniosku, że siły dyspersyjne są proporcjonalne do polaryzowalności cząsteczek

http://labfiz.uwb.edu.pl/ptf/echa/werblan/6telef.htm

Gazy szlachetne



Wiadomo, gazy szlachetne w bardzo niskich temperaturach ulegają skropleniu i zestaleniu.



http://sk.wikipedia.org/wiki/S%C3%BAbor:Glowing_noble_gases.jpg

Testy wstępne



Optymalizacja długości wiązania He-He liczona bazą pc-4 Wartość eksperymentalna R=2.97A

1	BHandH	23	M06HF
2	CCSD(T) FULL	24	M06
3	VSXC	25	B1B95
4	НСТН	26	B1LYP
5	BHandH	27	B3P86
6	X3LYP	28	B3PW91
7	wB97XD	29	B97D
8	wB97X	30	B98
9	wB97	31	B971
10	TPSSh	32	B972
11	tHCTHhyb	33	RHF
12	PBEh1PBE	34	BHandHLYP
13	PBE1PBE	35	B3LYP
14	O3LYP	36	ВМК
15	mPW3PBE	37	CAM-B3LYP
16	mPW1PW97	38	CCSD(T)
17	mPW1PBE	39	HCTH93
18	mPW1LYP	40	HCTH147
19	MP2	41	HSE2PBE
20	MP2(FULL)	42	HSEh1PBE
21	M062X	43	LC-wPBE
22	M06L		

```
Metodyka obliczeń
```

Oprogram: Gaussian 09

□ molekuły: He -He, Ne - Ne, Ar – Ar

metody : wB97X, wB97XD, B972, B2PLYPD, mPW2PLYPD, CCSD(T), MP2

bazy: cc-pVXZ , aug-cc-pVXZ , x = D, T, Q, 5, 6

pc-n, aug-pc-n, n = 2, 3, 4

parametry: długość wiązania, energia dimeryzacji, częstość drgań harmonicznych

Błąd superpozycji bazy (BSSE)

Energia oddziaływania (E_{int}) definiowana jest jako różnica energii tzw. supercząsteczki (lub inaczej dimeru), E_{AB} oraz energii pojedynczych cząsteczek (tzw. monomerów) E_A i E_B

$E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B)$

Metoda usuwania błędu superpozycji bazy (counter-poise correction - CP), czyli innymi słowy metoda przeciwwagi, znana jest również pod nazwą metody Boysa-Bernadiego.

Wyniki: Obliczenia metodą CCSD(T)



Wyniki: Obliczenia metodą CCSD(T) vs. DFT



Wyniki: CCSD(T) vs.DFT



Wyniki: CCSD(T) vs. CBS DFT





Podsumowanie

metody CCSD(T) oraz MP2 dokładnie przewidują parametry strukturalne oraz częstości drgań harmonicznych,

błąd superpozycji bazy dla najmniejszych baz Dunninga jest bardzo duży w porównaniu do baz wyższego rzędu (zgodnie z oczekiwaniami),

spośród badanych funkcjonałów gęstości, funkcjonał B972 w sposób stosunkowo dokładny przewidywał wybrane parametry strukturalne,

jednoznaczne określenie odpowiedniego zestawu baza /metoda do przewidywania słabych oddziaływań jest wyzwaniem dla chemii teretycznej

Podziękowania

Marzena Nieradka jest stypendystką projektu finansowanego przez Europejski Fundusz Społeczny "Uniwersytecki Program Stypendialny 2012-2013" "Stypendia doktoranckie = inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego" realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki







HESS

UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY



Dziękuję za uwagę