

Química Computacional (2019-2020)

Trabalho Prático 4. Molécula de H₂

Considere as seguintes orbitais moleculares para a molécula de H₂:

$$1\sigma_g(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}) = [2(1 + S_{12})]^{-1/2} [\varphi_1(\vec{r}) + \varphi_2(\vec{r})] \quad (1)$$

$$1\sigma_u(\vec{r}) = \psi_2(\vec{r}) = [2(1 - S_{12})]^{-1/2} [\varphi_1(\vec{r}) - \varphi_2(\vec{r})] \quad (2)$$

onde $\varphi_1(\vec{r})$ e $\varphi_2(\vec{r})$ são orbitais atômicas (normalizadas) do átomo de hidrogênio e o integral de sobreposição $S_{12} = S_{21}$ é dado por:

$$S_{12} = \int \varphi_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3)$$

As duas orbitais espaciais dadas pelas equações 1 e 2, isto é ψ_1 e ψ_2 , permitem formar quatro spin orbitais:

$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\omega) \quad (4)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) = \psi_1(\vec{r})\beta(\omega) \quad (5)$$

$$\chi_3(\mathbf{x}) = \psi_2(\vec{r})\alpha(\omega) \quad (6)$$

$$\chi_4(\mathbf{x}) = \psi_2(\vec{r})\beta(\omega) \quad (7)$$

A função de onda para o estado fundamental, $|\Psi_0\rangle$ é dada por:

$$|\Psi_0\rangle = \Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \equiv |\Psi_{1\bar{1}}\rangle \quad (8)$$

Por outro lado, a função de onda para o estado duplamente excitado $|\Psi_{2\bar{2}}\rangle$, é dada por:

$$|\Psi_{2\bar{2}}\rangle = \Psi_{2\bar{2}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_3(\mathbf{x}_1) & \chi_4(\mathbf{x}_1) \\ \chi_3(\mathbf{x}_2) & \chi_4(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (9)$$

1) Verifique que ψ_1 e ψ_2 formam um conjunto ortonormal.

2) Desenvolva os determinantes de Slater que definem $|\Psi_0\rangle$ e $|\Psi_{2\bar{2}}\rangle$ (equações 8 e 9) e verifique que:

$$|\Psi_0\rangle = \Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{(C_1)^2}{\sqrt{2}} [\phi_1(\uparrow)\phi_1(\downarrow) + \phi_2(\uparrow)\phi_2(\downarrow) + \phi_2(\uparrow)\phi_1(\downarrow) + \phi_1(\uparrow)\phi_2(\downarrow)] \quad (10)$$

e que:

$$|\Psi_{2\bar{2}}\rangle = \Psi_{2\bar{2}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{(C_2)^2}{\sqrt{2}} [\phi_1(\uparrow)\phi_1(\downarrow) + \phi_2(\uparrow)\phi_2(\downarrow) - \phi_2(\uparrow)\phi_1(\downarrow) - \phi_1(\uparrow)\phi_2(\downarrow)] \quad (11)$$

onde:

$$\phi_i(\uparrow)\phi_j(\downarrow) = \begin{vmatrix} \varphi_i(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) & \varphi_j(\vec{r}_1)\beta(\omega_1) \\ \varphi_i(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2) & \varphi_j(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) \end{vmatrix} \quad (12)$$

$$C_1 = [2(1 + S_{12})]^{-1/2} \quad (13)$$

$$C_2 = [2(1 - S_{12})]^{-1/2} \quad (14)$$

3) Pictoricamente $|\Psi_0\rangle$ pode ser representado como:

$$\Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{(C_1)^2}{\sqrt{2}} \left[\det(\mathbf{H}^{-\uparrow\downarrow} \dots \mathbf{H}^+) + \det(\mathbf{H}^+ \dots \mathbf{H}^{-\uparrow\downarrow}) + \det(\mathbf{H}^\uparrow \dots \mathbf{H}^\downarrow) + \det(\mathbf{H}^\uparrow \dots \mathbf{H}^\downarrow) \right] \quad (15)$$

- a) Qual a representação pictórica para $|\Psi_{2\bar{2}}\rangle$?
- b) Discuta o significado de cada um dos termos das representações pictóricas. Quais os “covalentes”? Quais os “iônicos”?
- c) Considere o limite de dissociação da molécula de H₂. Quais os termos pictóricos que devem permanecer?
- d) Proponha uma combinação linear de $|\Psi_0\rangle$ e $|\Psi_{2\bar{2}}\rangle$ adequada ao limite de dissociação?

4) Potencial intermolecular para a molécula de H₂.

Utilizando o programa ORCA construa o potencial intermolecular para a molécula de H₂. Para o efeito realize os seguintes cálculos:

- i) Edite um ficheiro de entrada com o nome **h2.inp** (as informações em itálico não devem ser utilizadas ou devem estar comentadas tal como mostrado):

```
#
# RHF H2                               #RHF=Restricted Hartree-Fock; base=STO-3G
#
! RHF STO-3G
* xyz 0 1                               #coordenadas xyz; carga e multiplicidade 2S+1; S=spin total
H 0.0 0.0 0.0                           #coordenadas cartesianas (Å) primeiro átomo de H
H 1.0 0.0 0.0                           #coordenadas cartesianas (Å) segundo átomo de H
*
```

Execute o seguinte comando na diretoria onde criou o ficheiro anterior:

```
nohup orca h2.inp > h2.out &           (LINUX)
orca h2.inp > h2.out                 (WINDOWS)
```

- ii)** Calcule a energia da molécula de H₂ para diferentes distâncias H···H. Realize os cálculos para o seguinte conjunto (20 pontos): {0.18, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0} (valore em Å), utilizando o seguinte ficheiro de entrada com o nome **h2rhf.inp**:

```
#
# RHF H2 PES
#
! RHF STO-3G
%paras r [5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.8 1.6 1.4 1.2 1.0 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.18]
end
* xyz 0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 {r}
*
```

Após ter guardado o ficheiro, executou-se o seguinte comando:

```
nohup orca h2rhf.inp > h2rhf.out &           (LINUX)
orca h2rhf.inp > h2rhf.out                 (WINDOWS)
```

- iii)** Edite um ficheiro de entrada **h.inp** e calcule a energia do átomo de hidrogénio. Utilize as instruções para o ficheiro **h2.inp** como ponto de partida. Neste caso utilize o método UHF STO-3G (UHF=*Unrestricted Hartree-Fock*) e definina a multiplicidade apropriada para o átomo de H no ficheiro de entrada. Execute o Orca para obter o ficheiro **h.out**.

- iv)** Repita o passo *ii)* com o método UHF para a molécula de H₂. Para o efeito utilize o ficheiro de entrada **h2uhf.inp** para os cálculos:

```
#
# UHF H2 PES           UHF=Unrestricted Hartree-Fock; base=STO-3G
#
! UHF STO-3G TightSCF
```

```

% scf BrokenSym 1,1                                # Quebra de simetria de spin e espacial
end
%paras r [5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.8 1.6 1.4 1.2 1.0 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.18]
end

* xyz 0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 {r}
*

```

Para realizar o cálculo execute o seguinte comando:

```

nohup orca h2uhf.inp > h2uhf.out &           (LINUX)
orca h2uhf.inp > h2uhf.out                 (WINDOWS)

```

Tratamento de Resultados

- Abra o ficheiro de saída **h2.out**, leia com atenção as informações no ficheiro e identifique a energia eletrónica, a energia de repulsão nuclear e a energia total, $E(\text{RHF})$, dadas em unidades atómicas de energia (Hartree). (1 Hartree = 627.5095 kcal·mol⁻¹ = 27.2116 eV = 2625.50 kJ·mol⁻¹). Calcule o valor da energia de repulsão nuclear para a configuração usada da molécula de H₂ e verifique que obtém o valor dado no ficheiro h2.out.
- Explique como preparou o ficheiro **h.inp**, solicitado no ponto *iii*).
- Abra o ficheiro **h2rhf.trjact.dat** criado automaticamente após o cálculo do ponto *ii*) e copie os valores das distâncias e das respetivas energias, $E(\text{H}_2)$, para duas colunas numa folha de cálculo.
- Abra o ficheiro **h.out**, identifique a energia do átomo de hidrogénio, $E(\text{H})$, e copie o resultado para a folha de Excel.

- e) Na folha de cálculo construa uma tabela com a diferença de energia $E(H_2) - 2 \cdot E(H)$ em função da distância H-H.
- f) Repita os passos c) e e) com os resultados obtidos pelo método UHF para a molécula de H_2 .
- g) Construa um gráfico onde compara os valores de diferença de energia $E(H_2) - 2 \cdot E(H)$ obtidos de acordo com os métodos RHF e UHF. Discuta as razões para as semelhanças e diferenças entre os dois cálculos.

Bibliografia

Attila Szabo and Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc., New York, 1996. (pag. 152-168 e pag. 221-229).

Neese, F., Wennmohs, F., *ORCA – An ab initio, DFT and semi-empirical SCF-MO Package*; ORCA Manual Version 4.1.2 pag. 122).

Outro Material Auxiliar

<https://www.youtube.com/watch?v=BBoE6NRRZ8k>

<https://www.youtube.com/watch?v=hbC3-AbN1Z8>

https://www.youtube.com/watch?v=hJ6_9rv0_dU

<https://www.youtube.com/watch?v=GfikDxCxZqw>

<https://www.youtube.com/playlist?list=PLm8ZSArAXicIjiVIx0yfk2ZOK-16ycji>