

Trabalho Prático 4.

Molécula de Hidrogénio

Objetivo: Realizar cálculos de energia utilizando a teoria Hartree-Fock

Equação de Schrödinger com a aproximação de Born-Oppenheimer

$$\hat{H}_{el}(R)\Psi_{el}(r;R) = E_{el}(R)\Psi_{el}(r;R)$$

$$\hat{H}_{el}(R) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_J^M \frac{Z_J}{|r_i - R_J|} + \sum_{I<J}^M \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

Energia Cinética dos
Elétrões

(os núcleos estão parados logo não contribuem para este termo)

Energia
Potencial

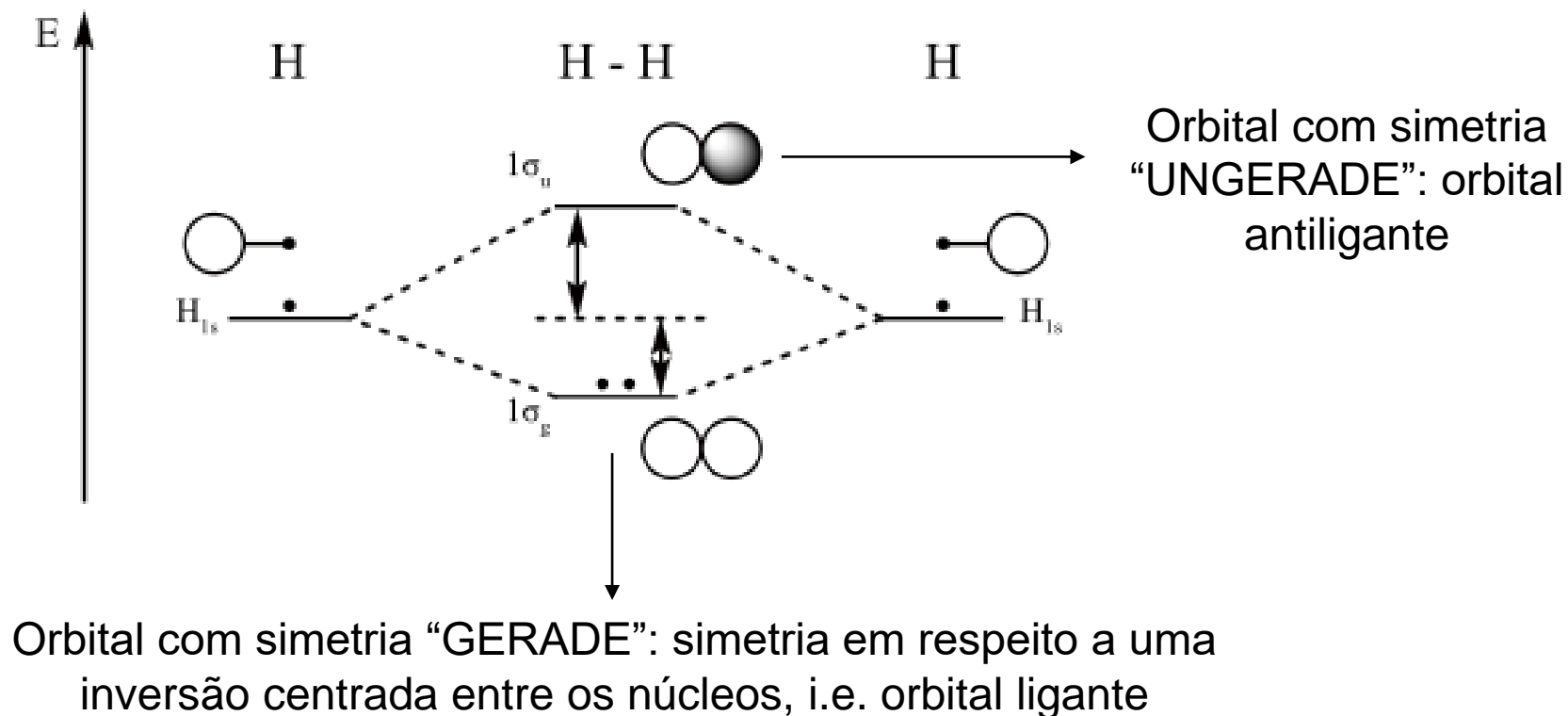
(repulsão entre os
elétrões)

Atracção
Elétrão-Núcleo

Repulsão Nuclear
(as posições dos núcleos são
fixas. Logo pode-se calcular a
energia como um termo de
Coulomb clássico)

Para obter E_{e_l} precisamos de conhecer as orbitais moleculares para a molécula em causa.

A representação mínima da molécula de hidrogénio será por combinação linear das orbitais atómicas dos dois átomos de hidrogénio, $\varphi_1(\vec{r})$ e $\varphi_2(\vec{r})$.



ou seja:

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

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

Onde:

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

Orbitais de Spin

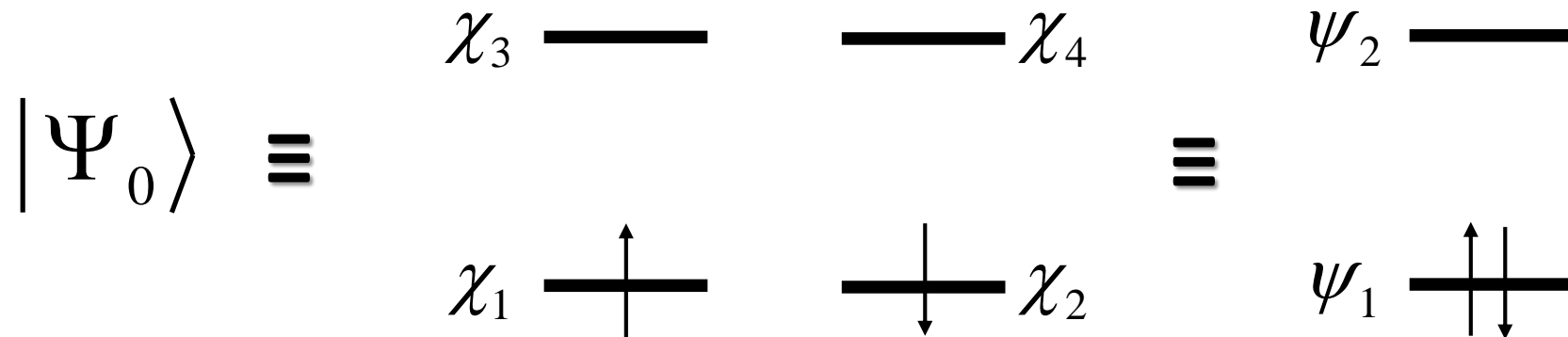
$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\omega)$$

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

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

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

Com estas orbitais é possível definir o seguinte estado fundamental para a molécula de Hidrogénio :



Orbitais de Spin

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

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

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

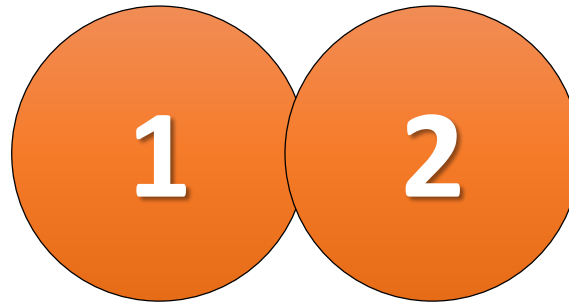
$$\chi_4(\mathbf{x}) = \psi_2(\vec{r})\beta(\omega)$$

Determinantes de Slater:

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

Desenvolvendo o determinante de Slater para $|\Psi_0\rangle$

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



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

Orbitais de Spin

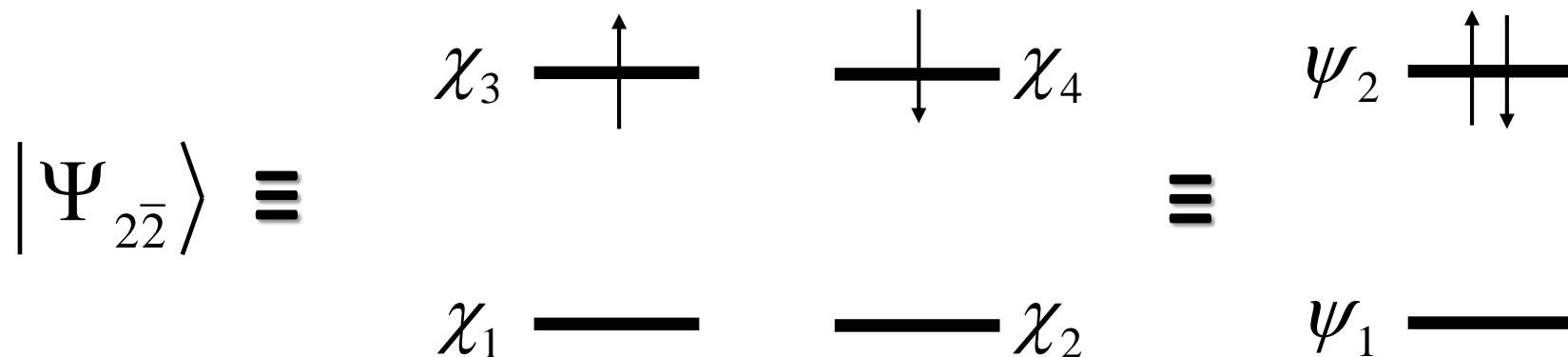
$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\omega)$$

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

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

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

Para um estado duplamente excitado :



Porque considerar mais do que um determinante de Slater?

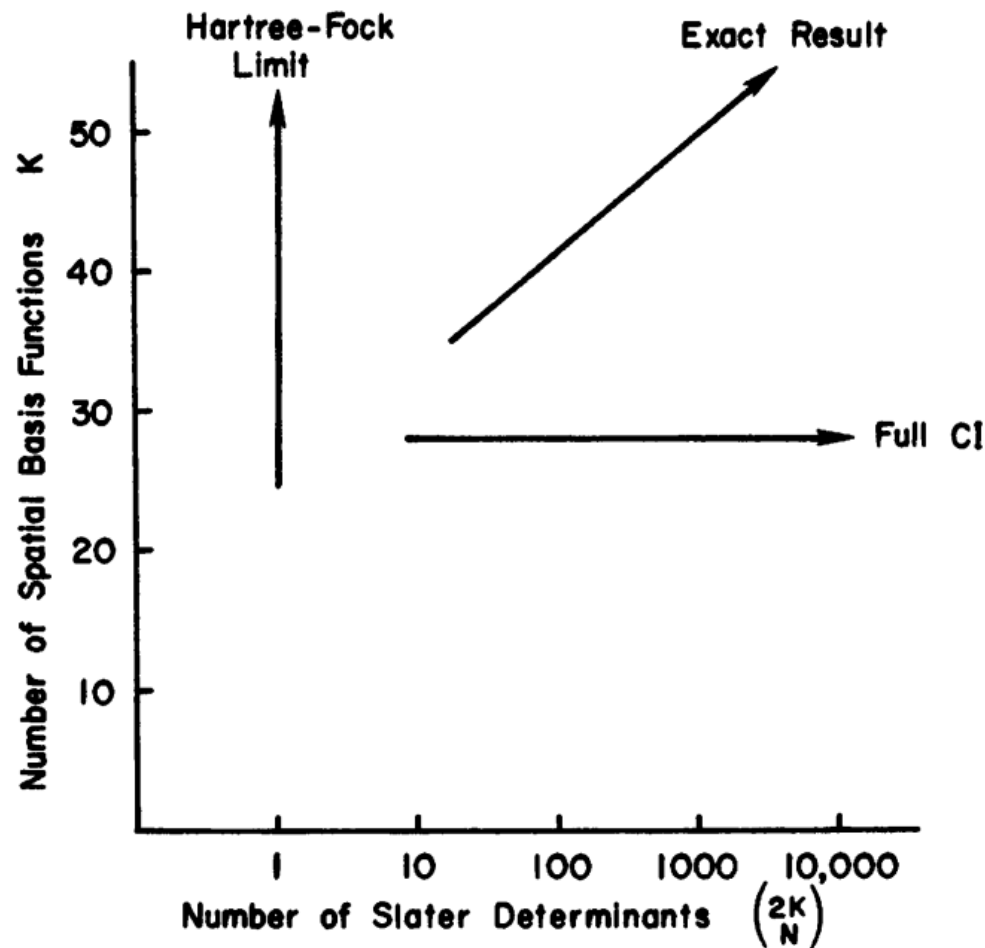
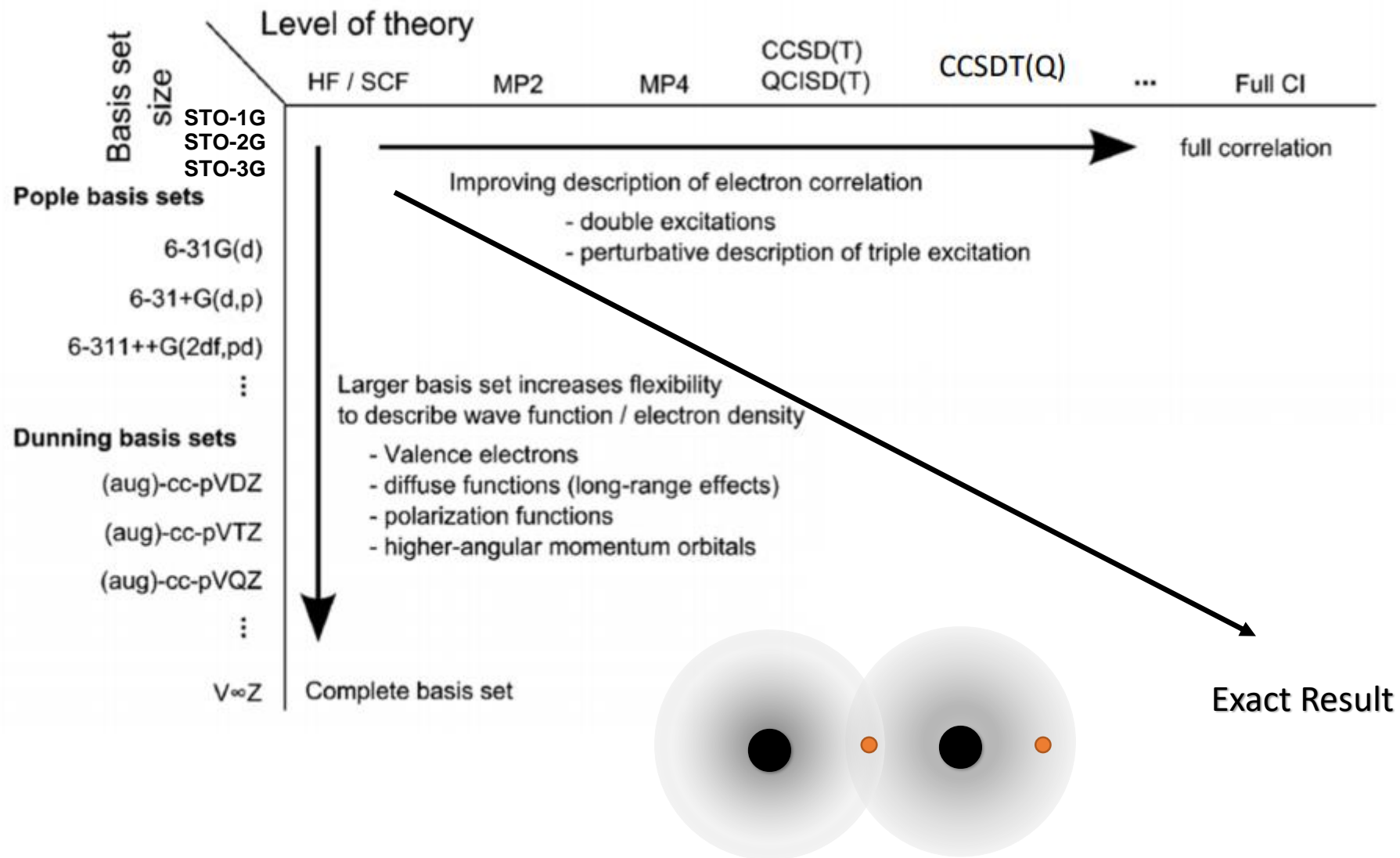
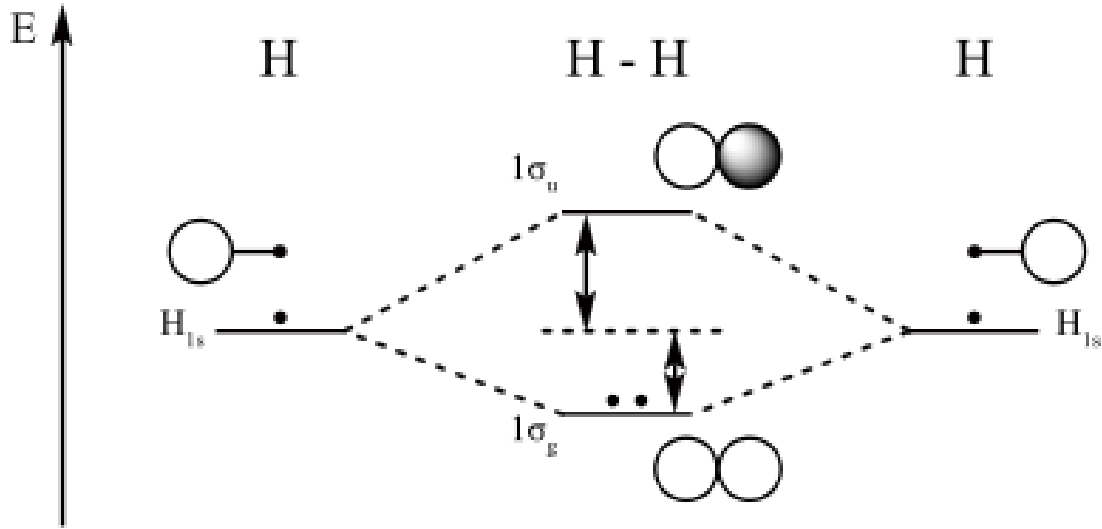


Figure 2.9 Dependence of calculations on size of one-electron and N -electron basis sets.

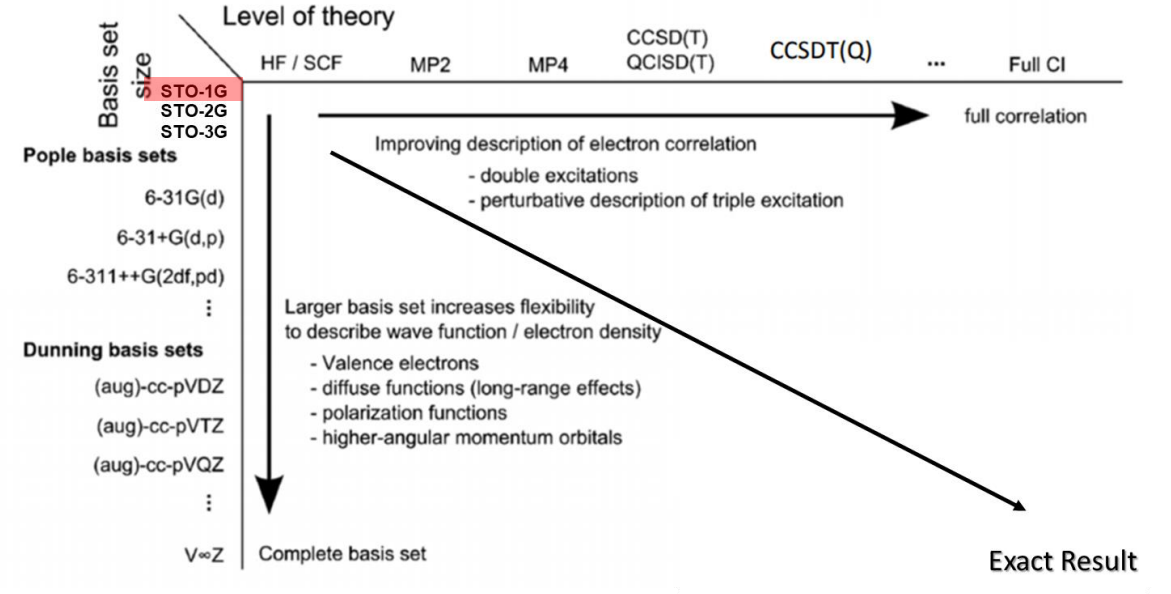
Porque considerar mais do que um determinante de Slater?



Basis-Set Mínimo



Definir uma única orbital atómica 1s para da cada átomo de Hidrogénio



Vamos utilizar uma orbital de gaussiana do tipo Slater:

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2}$$

Basis-Set Mínimo

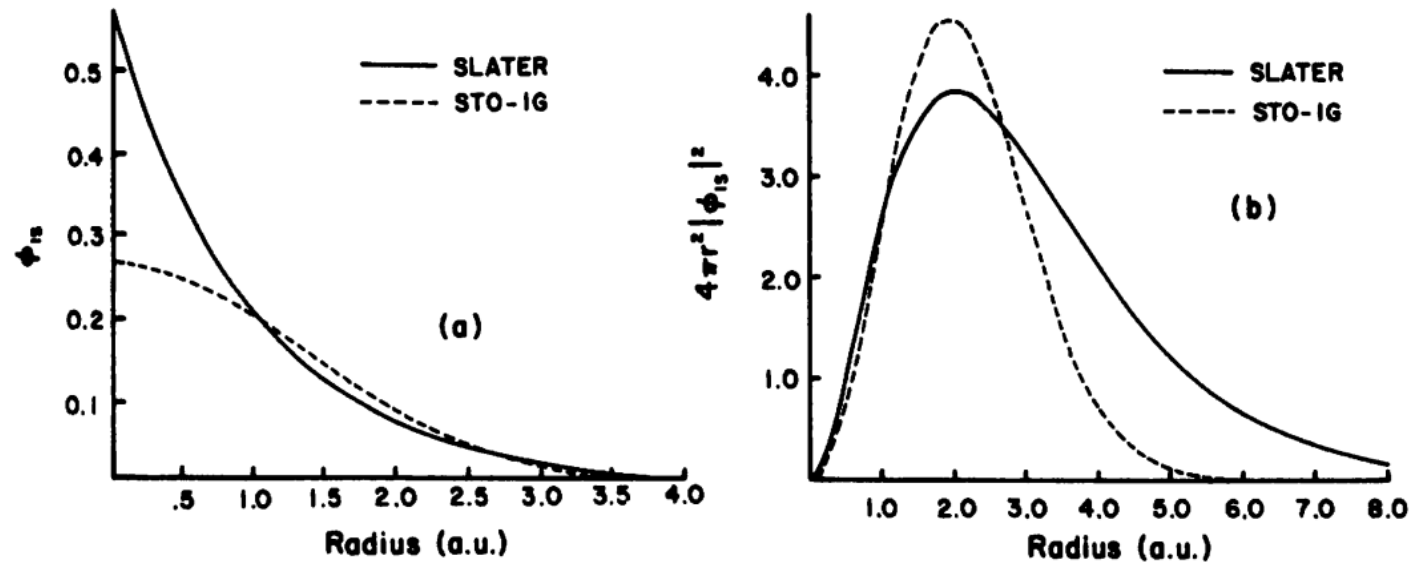
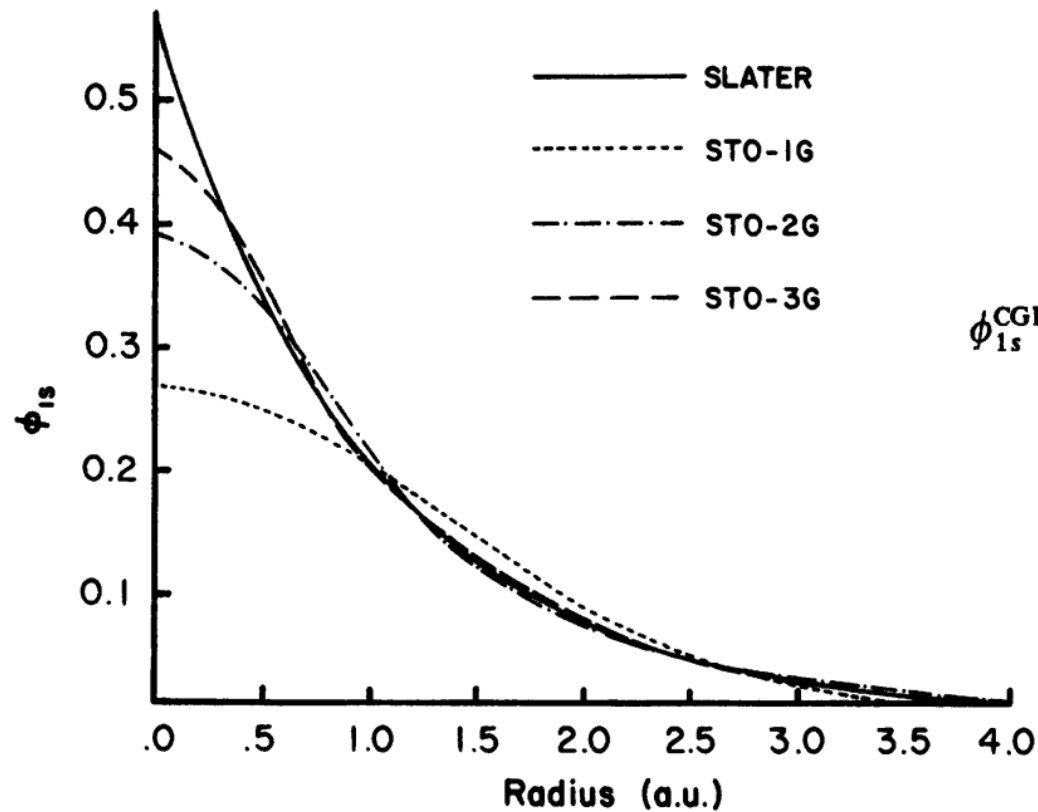


Figure 3.2 Comparison of a Slater function with a Gaussian function: a) least squares fit of a 1s Slater function ($\zeta = 1.0$) by a single STO-1G 1s Gaussian function ($\alpha = 0.270950$); b) comparison of the corresponding radial distribution functions ($4\pi r^2 |\phi_{1s}(r)|^2$).

Função do tipo Slater:
$$\phi_{1s}^{\text{SF}}(\zeta, r - R_A) = \left(\zeta^3 / \pi\right)^{1/2} e^{-\zeta|r-R_A|}$$

Gaussiana do tipo :
$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, r - R_A) = \left(2\alpha / \pi\right)^{3/4} e^{-\alpha|r-R_A|^2}$$

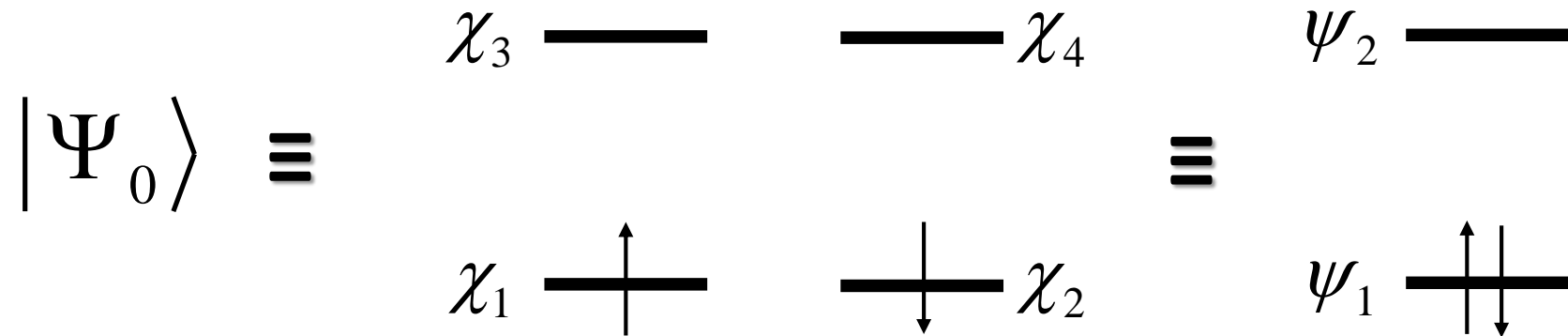
Basis-Set Mınimo



$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.24, \text{STO-3G}) = 0.444635\phi_{1s}^{\text{GF}}(0.168856) + 0.535328\phi_{1s}^{\text{GF}}(0.623913) + 0.154329\phi_{1s}^{\text{GF}}(3.42525) \quad (3.225)$$

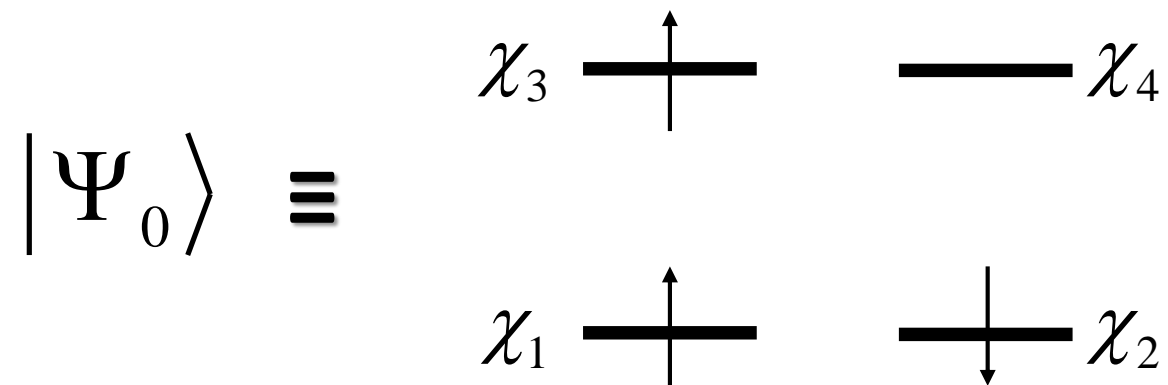
Figure 3.3 Comparison of the quality of the least-squares fit of a 1s Slater function ($\zeta = 1.0$) obtained at the STO-1G, STO-2G, and STO-3G levels.

Restricted Hartree-Fock

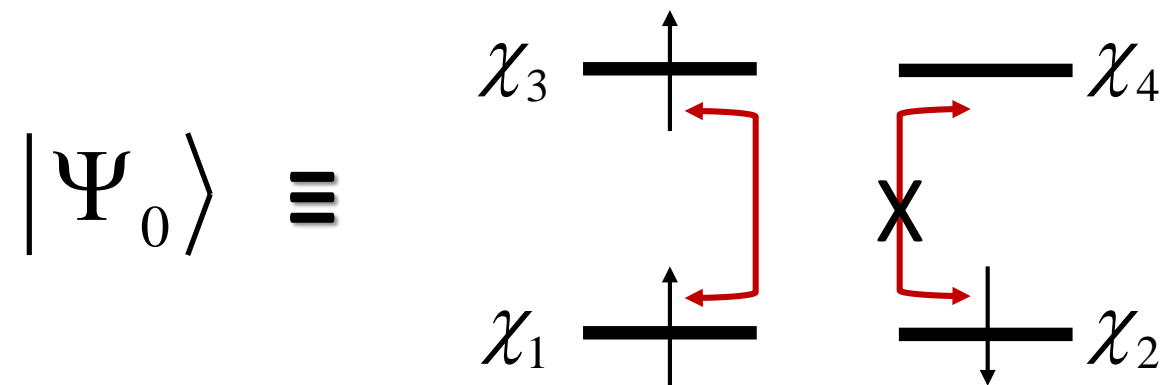


Nesta expressão estamos a assumir que a energia é igual em χ_1 e χ_2 .

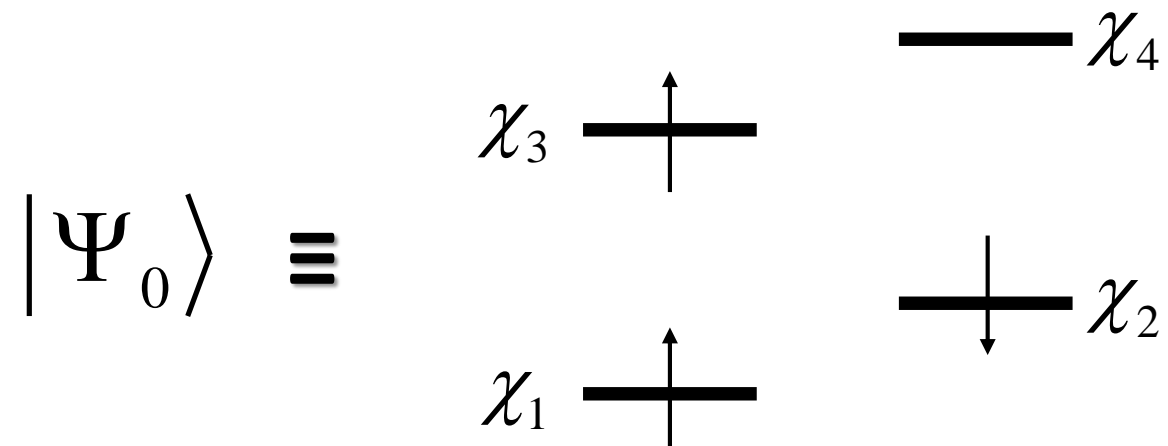
Unrestricted Hartree-Fock



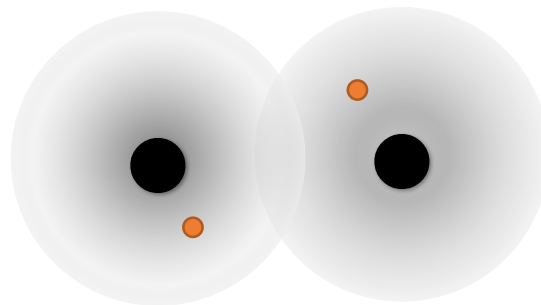
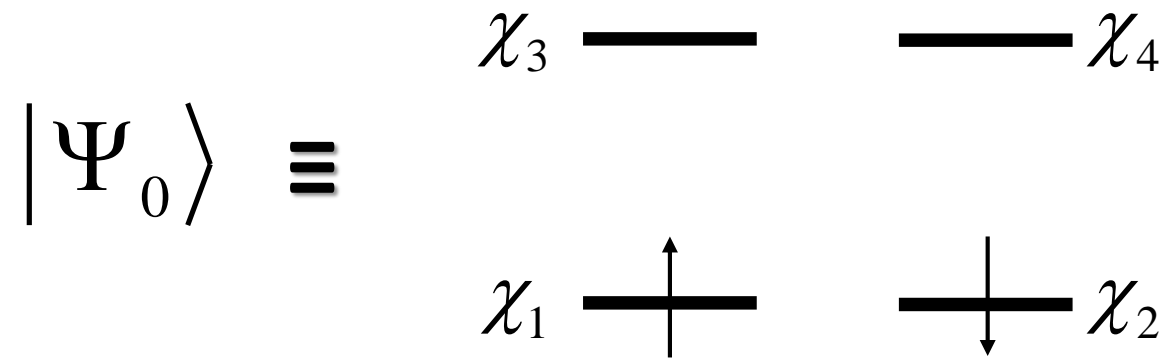
Unrestricted Hartree-Fock



Unrestricted Hartree-Fock



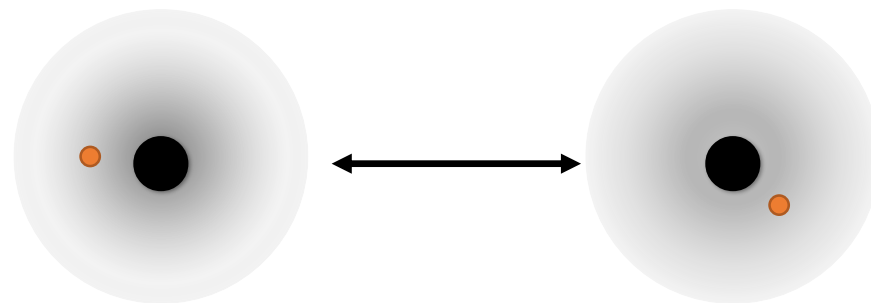
Energia de Dissociação na molécula de H₂:



Os dois elétrons ocupam a spin orbitais que estão centradas na mesma região do espaço.

Energia de Dissociação na molécula de H₂:

$$|\Psi_0\rangle \equiv \varphi_1 \uparrow \downarrow \varphi_2$$



Os dois elétrons ocupam orbitais atômicas em regiões do espaço diferentes.

Cálculos com o ORCA



1. Criar um Ficheiro de Input
2. Correr o Programa
3. Analisar os Resultados

Ficheiro de Input

(i) Indicar o nível de teoria do cálculo

 RHF STO-3G

(ii) Indicar opções adicionais

- Otimizar a estrutura
- Calcular potenciais de varrimento de energia
- Cálculo de espectro de infravermelho
- Cálculo de espectro de NMR
-

(iii) Especificar a molécula

- Indicar a carga e multiplicidade
- Utilizar coordenadas cartesianas
- Matriz-Z
-

Ficheiro de Input

! 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**

#coordenadas xyz; carga e multiplicidade 2S+1; S=spin total

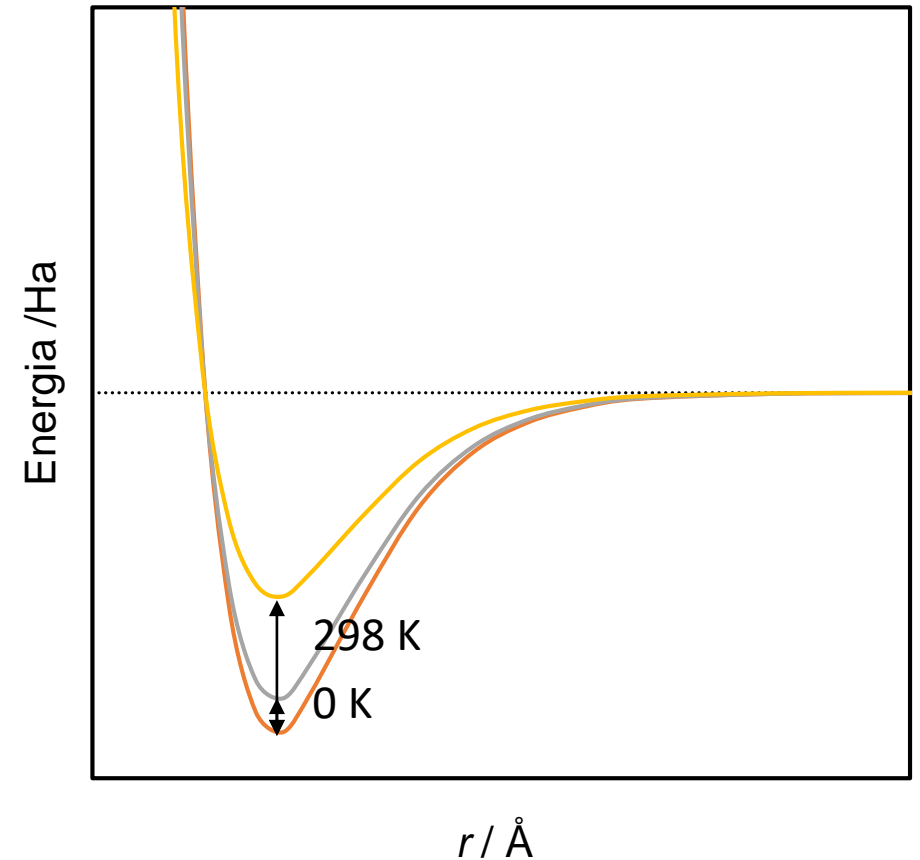
H 0.0 0.0 0.0

H 0.0 0.0 {r}

SPIN	Multiplicidade
Camada Fechada (S=0)	1
1e ⁻ Desemparelhado (S=1/2)	2
2e ⁻ Desemparelhados (S=1)	3
....

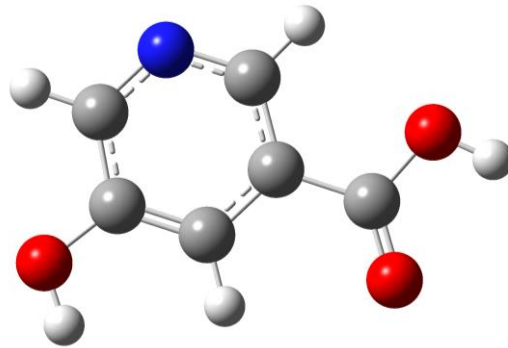
O que se pode fazer com Métodos Quânticos?

- Previsão de espectros →
 - ✓ Correções Térmicas
 - ✓ Estudo de estados de transição

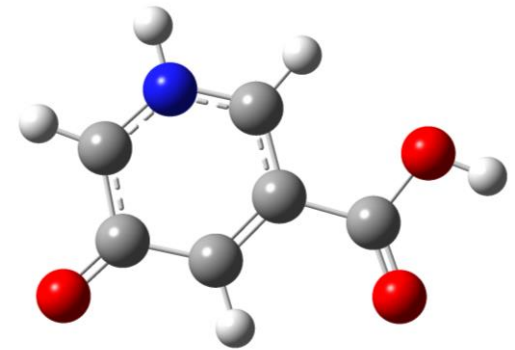


O que se pode fazer com Métodos Quânticos?

- Previsão de espectros
- Compreender a estrutura de molecular



$$E = -510.681855 \text{ Ha}$$



$$E = -510.660614 \text{ Ha}$$

O que se pode fazer com Métodos Quânticos?

- Previsão de espectros
- Compreender a estrutura de molecular
- Estudo de reações químicas, reatividade de moléculas e da sua energética
- Estudo de estados excitados

EXEMPLO DE CÁLCULO COM O ORCA

1. Criar um ficheiro de input para a molécula de água.
2. Otimizar a estrutura da molécula.
3. Realizar um cálculo de frequências.
4. Prever o espectro de IV e comparar com o experimental.
5. Interpretar visualmente os diferentes modos normais de vibração da água