

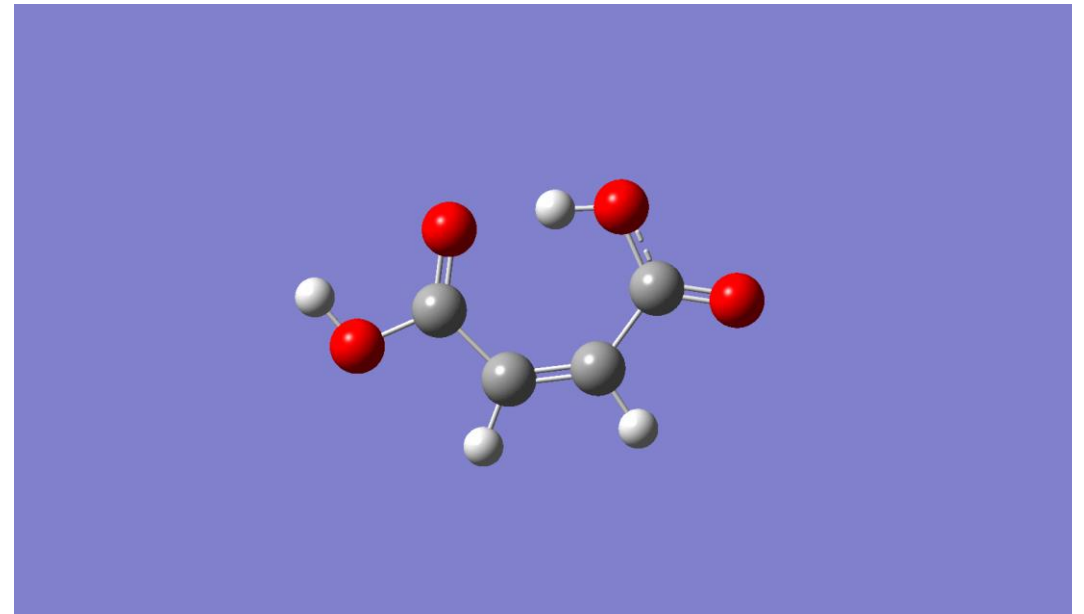
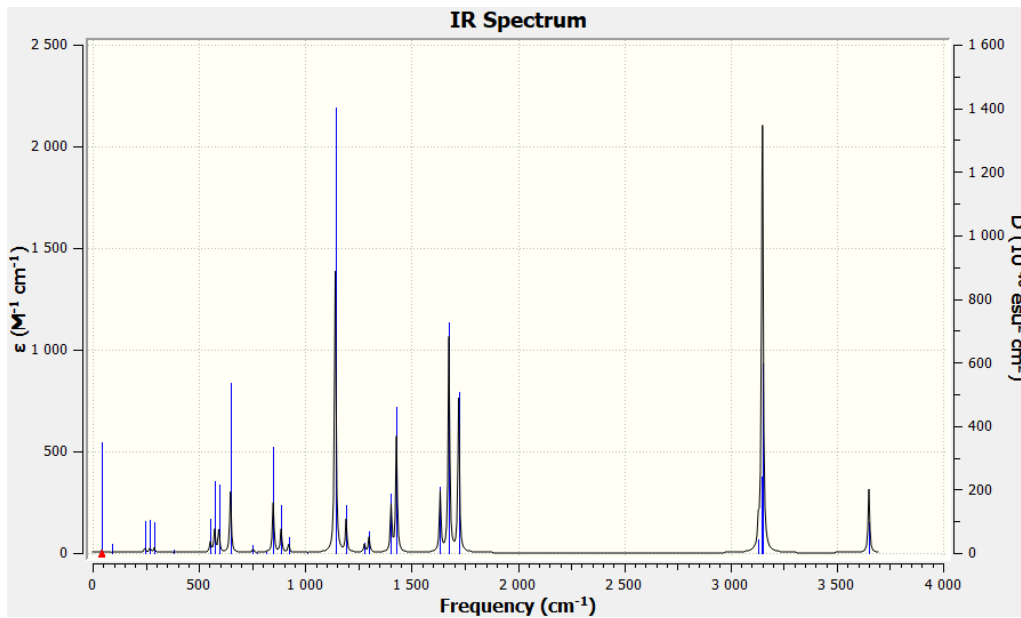
Trabalho Prático 5b.

Molécula de Hidrogénio

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

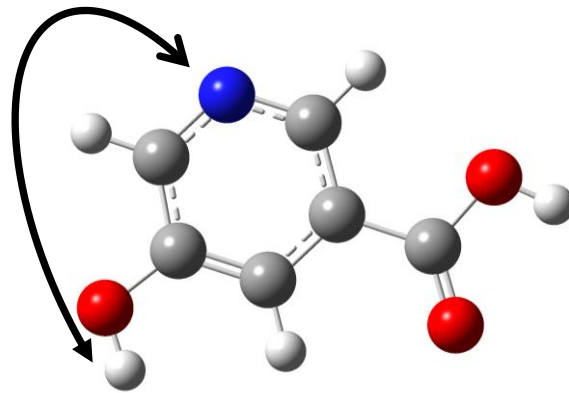
O que se pode fazer com Métodos Quânticos?

- Previsão de espectros (e.g. RMN, IV, ...) →
 - ✓ Propriedades Termodinâmicas
 - ✓ Estudo de estados de transição

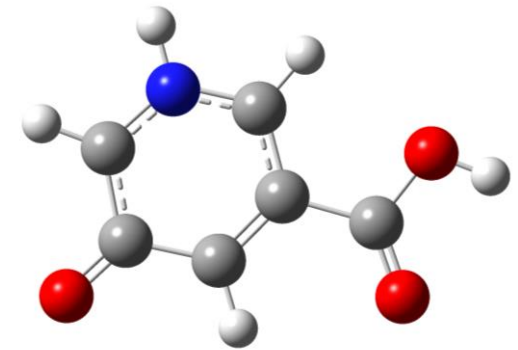


O que se pode fazer com Métodos Quânticos?

- Previsão de espectros (e.g. RMN, IV, ...)
- Compreender a estrutura de moléculas



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

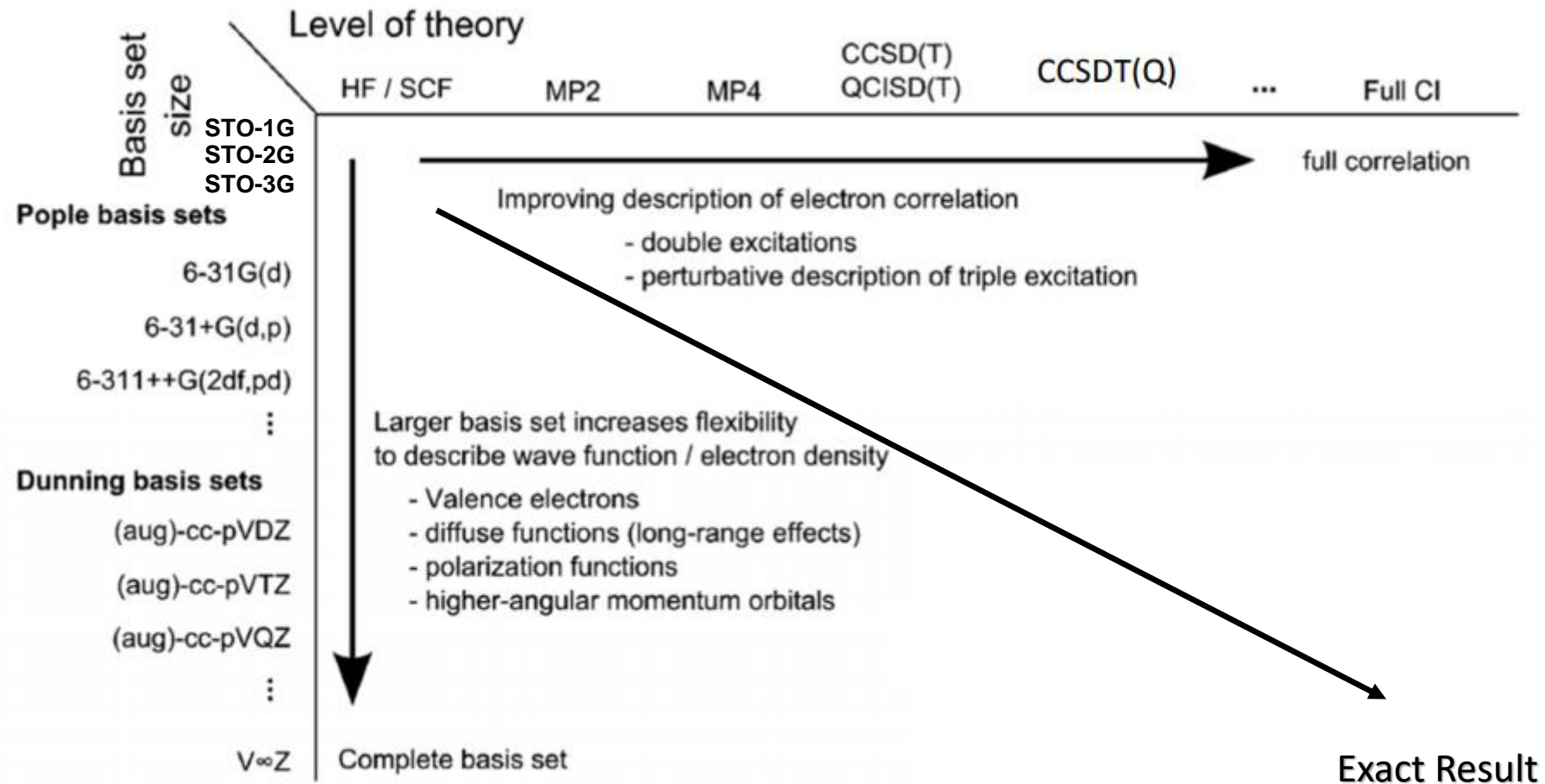


$$E = -510.660614 \text{ Ha}$$

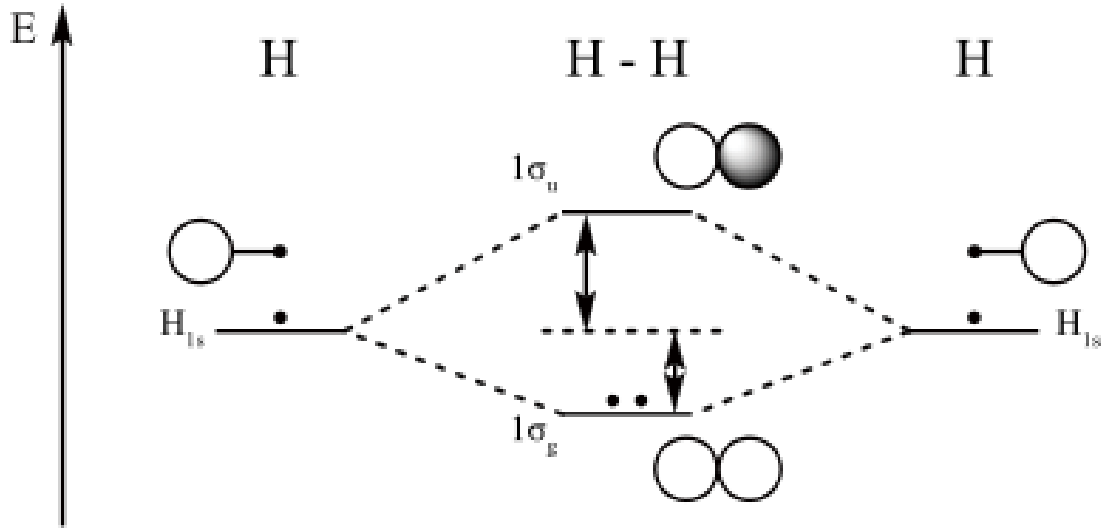
O que se pode fazer com Métodos Quânticos?

- Previsão de espectros (e.g. RMN, IV, ...)
- Compreender a estrutura de moléculas
- Estudo de reações químicas, reatividade de moléculas e sua energética
- Estudo de estados excitados

Como Indicar o Tipo de Cálculo que se Pretende?



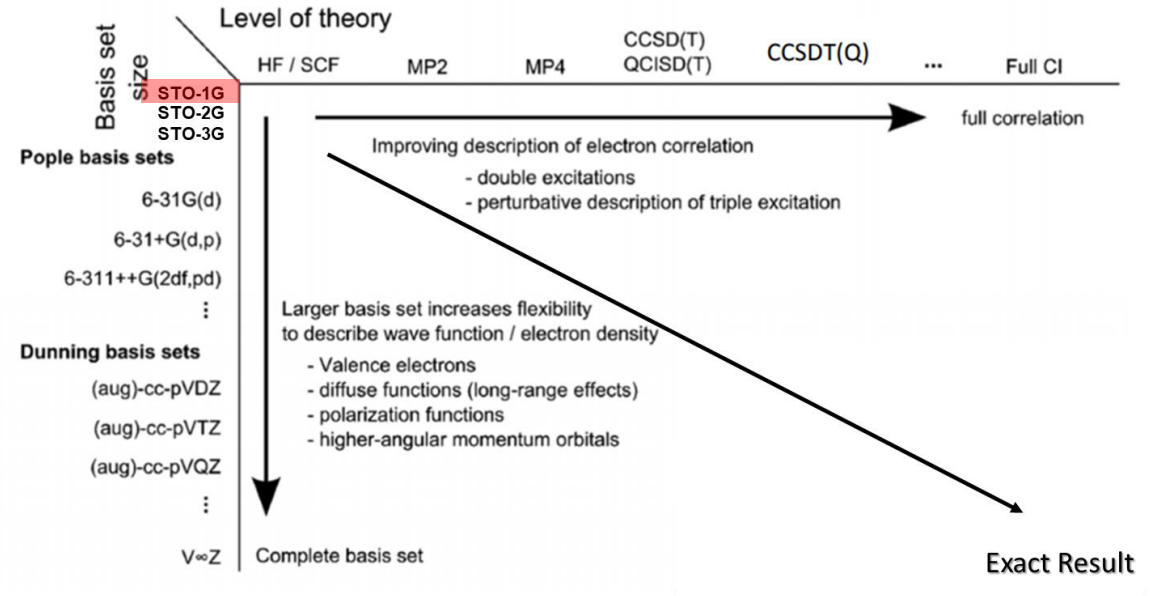
“Basis-Set” Mínimo



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

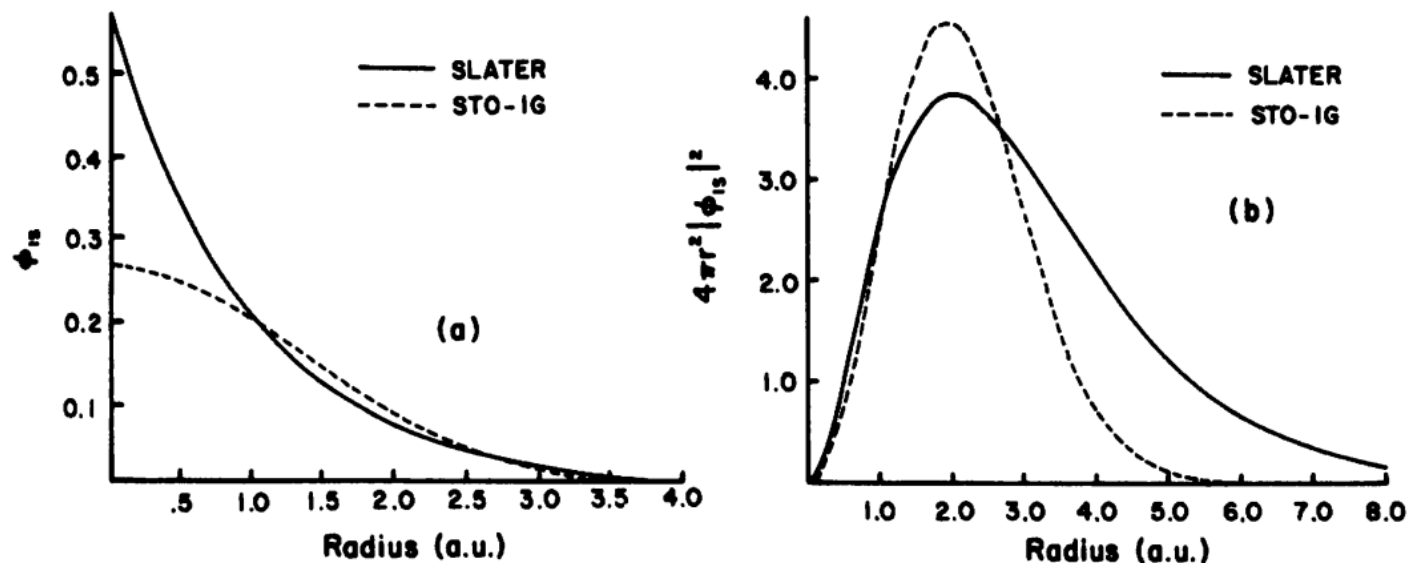
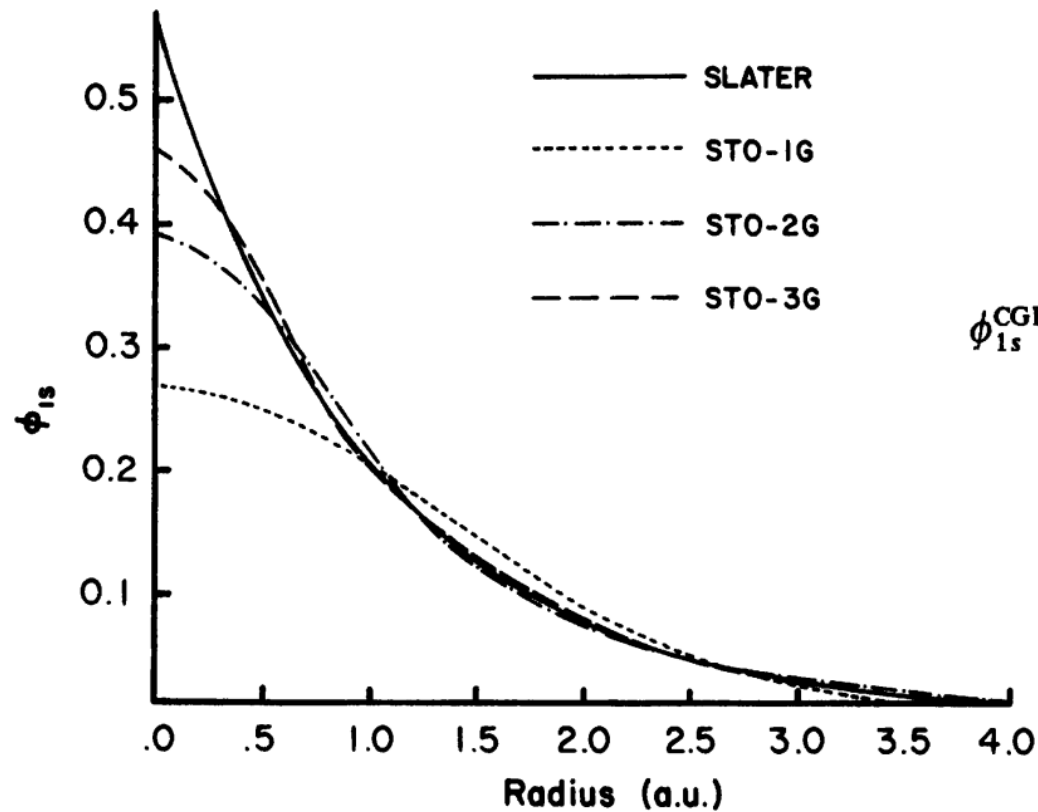


Figure 3.2 Comparison of a Slater function with a Gaussian function: a) least squares fit of a 1s Slater function ($\zeta = 1.0$) by a single STO-1G 1s Gaussian function ($\alpha = 0.270950$); b) comparison of the corresponding radial distribution functions ($4\pi r^2 |\phi_{1s}(r)|^2$).

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.

Molécula de Hidrogénio

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

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

Onde:

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

Restricted Hartree-Fock

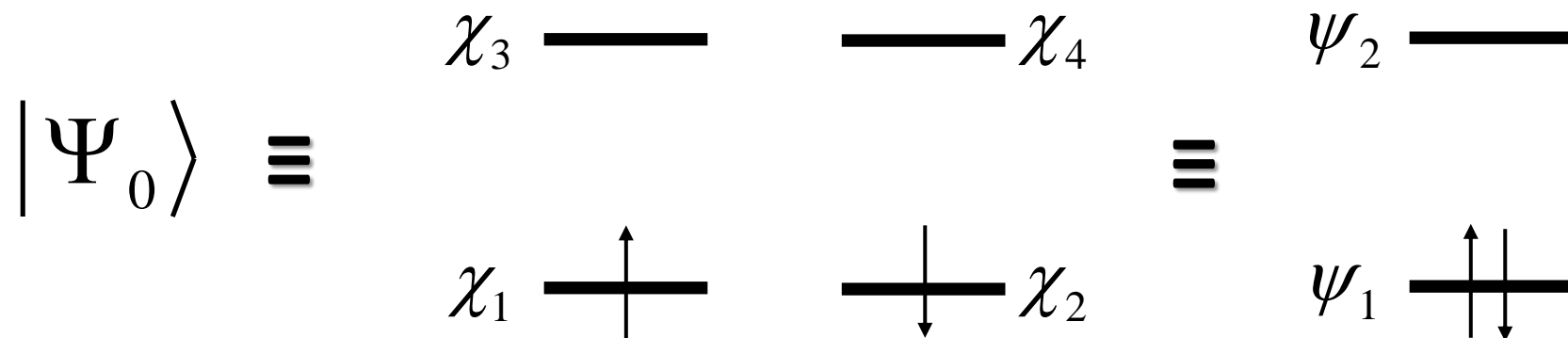
$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\omega)$$

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

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

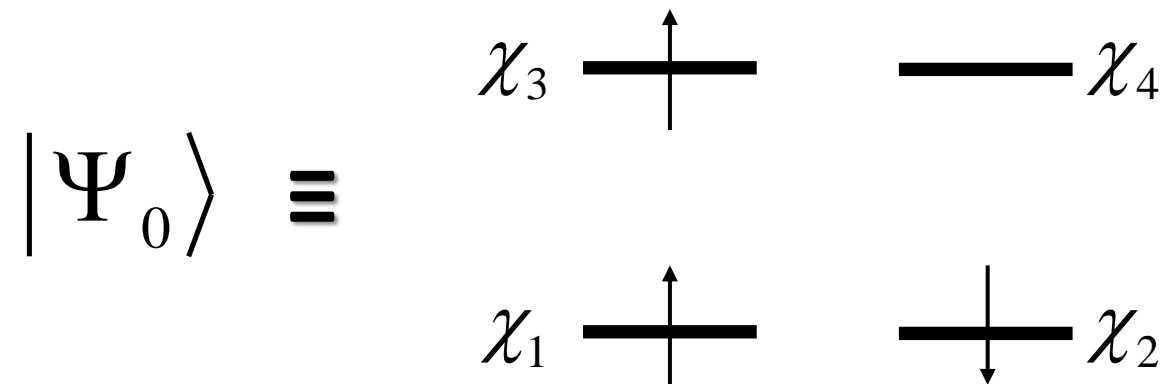
$$\chi_4(\mathbf{x}) = \psi_2(\vec{r})\beta(\omega)$$

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

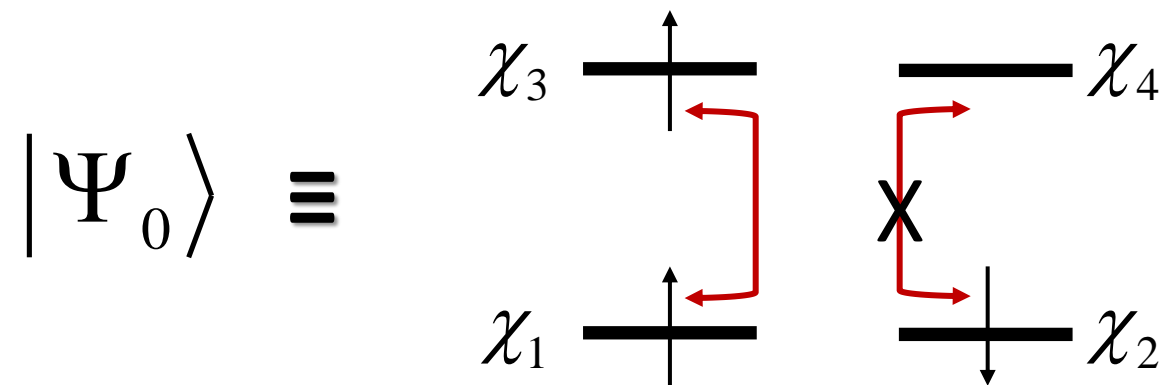


Assumimos que a energia é igual em χ_1 e χ_2 .

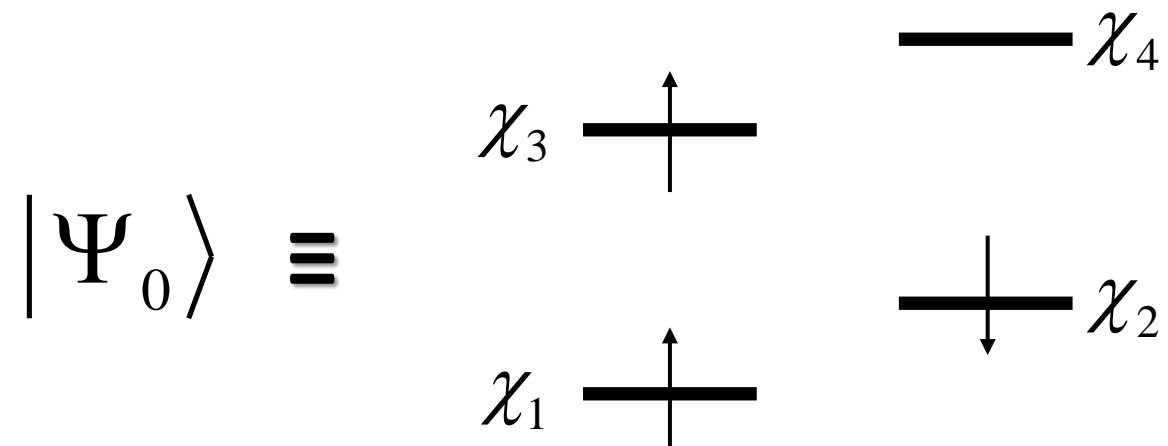
Unrestricted Hartree-Fock



Unrestricted Hartree-Fock

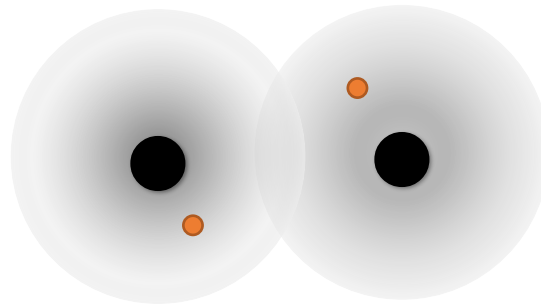
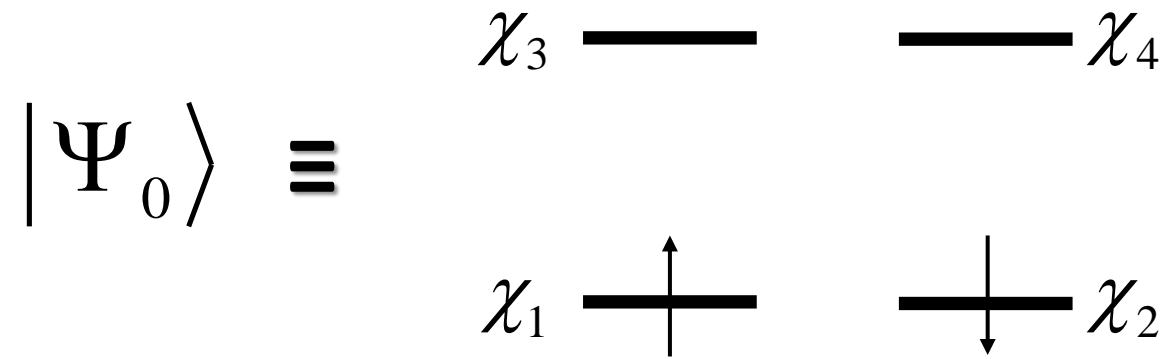


Unrestricted Hartree-Fock



Assumimos que a energia em χ_1 é diferente da observada em χ_2 .

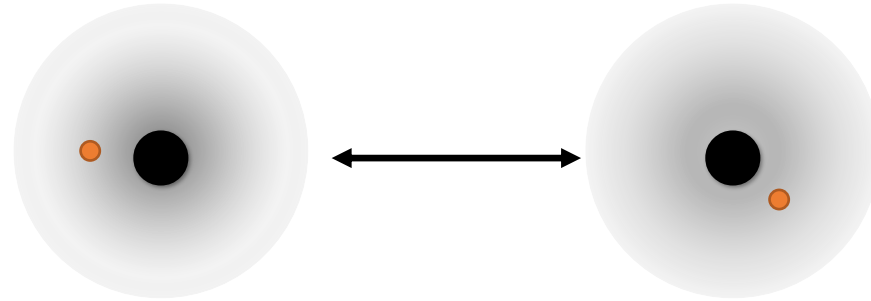
Energia de Dissociação Homolítica na molécula de H₂:



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

Energia de Dissociação Homolítica 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.

Temos de utilizar cálculos “unrestricted Hartree-Fock”

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
....