

Química Computacional (2022-2023)

Trabalho Prático 5a. 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 hidrogénio e $S_{12} = S_{21}$ é o integral de sobreposição 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 para a molécula de H₂, $|\Psi_0\rangle$, é dada por:

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

enquanto 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:

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

- 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 “iónicos”?
- c) Considere o limite de dissociação da molécula de H_2 . 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?

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).

Outro Material Auxiliar

<https://www.youtube.com/watch?v=BB0E6NRRZ8k>

<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=PLm8ZSArAXicIijiVIx0yfk2ZOK-16ycji>