Química Computacional (2020-2021)

Trabalho Prático 4a. Molécula de H_2

Considere as seguintes orbitais moleculares para a molécula de H_2:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\left|\Psi_0\right\rangle = \Psi_0(\mathbf{x_1},\mathbf{x_2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\chi_1(\mathbf{x_1}) & \chi_2(\mathbf{x_1})\\ \chi_1(\mathbf{x_2}) & \chi_2(\mathbf{x_2})\end{vmatrix} \equiv \left|\Psi_{1\bar{1}}\right\rangle \tag{8}$$

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

$$\left|\Psi_{2\bar{2}}\right\rangle = \Psi_{2\bar{2}}(\mathbf{x_1},\mathbf{x_2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \chi_3(\mathbf{x_1}) & \chi_4(\mathbf{x_1}) \\ \chi_3(\mathbf{x_2}) & \chi_4(\mathbf{x_2}) \end{vmatrix} \qquad (9)$$

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

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

$$\left|\Psi_0\right\rangle = \Psi_0(\mathbf{x_1},\mathbf{x_2}) = \frac{(C_1)^2}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(\uparrow)\phi_1(\downarrow) + \phi_2(\uparrow)\phi_2(\downarrow) + \phi_2(\uparrow)\phi_1(\downarrow) + \phi_1(\uparrow)\phi_2(\downarrow)\right] \qquad (10)$$

e que:

$$\left|\Psi_{2\bar{2}}\right\rangle = \Psi_{2\bar{2}}(\mathbf{x_1},\mathbf{x_2}) = \frac{(C_2)^2}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(\uparrow)\phi_1(\downarrow) + \phi_2(\uparrow)\phi_2(\downarrow) - \phi_2(\uparrow)\phi_1(\downarrow) - \phi_1(\uparrow)\phi_2(\downarrow)\right] \qquad (11)$$

onde:

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

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

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

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

$$\Psi_0(\mathbf{x_1},\mathbf{x_2}) = \frac{(C_1)^2}{\sqrt{2}}\left[\det\left(\mathrm{H}^{-\uparrow\downarrow}\cdots\mathrm{H}^{+}\right) + \det\left(\mathrm{H}^{+}\cdots\mathrm{H}^{-\uparrow\downarrow}\right) + \det\left(\mathrm{H}^{\uparrow}\cdots\mathrm{H}^{\downarrow}\right) + \det\left(\mathrm{H}^{\uparrow}\cdots\mathrm{H}^{\downarrow}\right)\right]$$

(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=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=PLm8ZSArAXicIijiVIx0yfk2ZOK-16ycji