

Trabalho Prático 4a

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

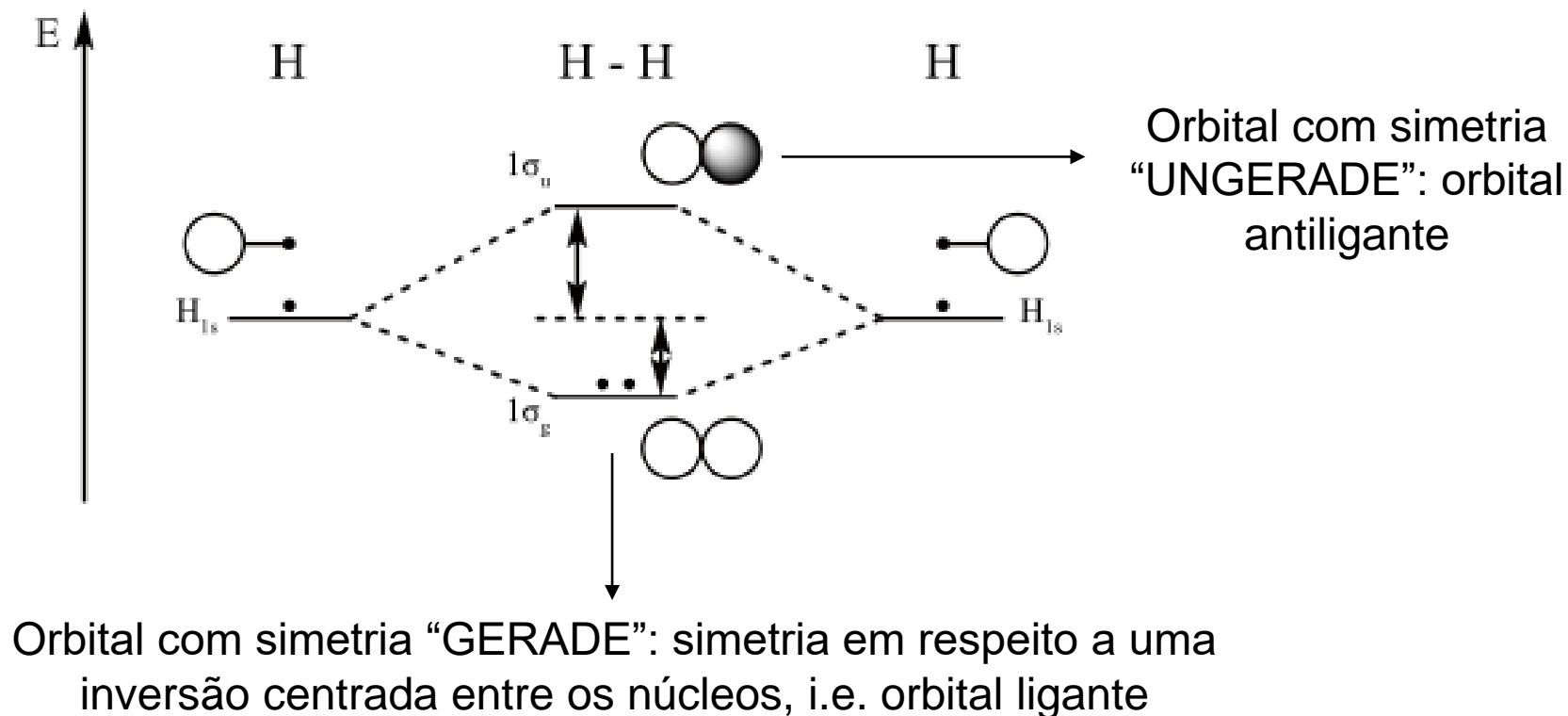
(repulsão entre os
elétrões)

Atração
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

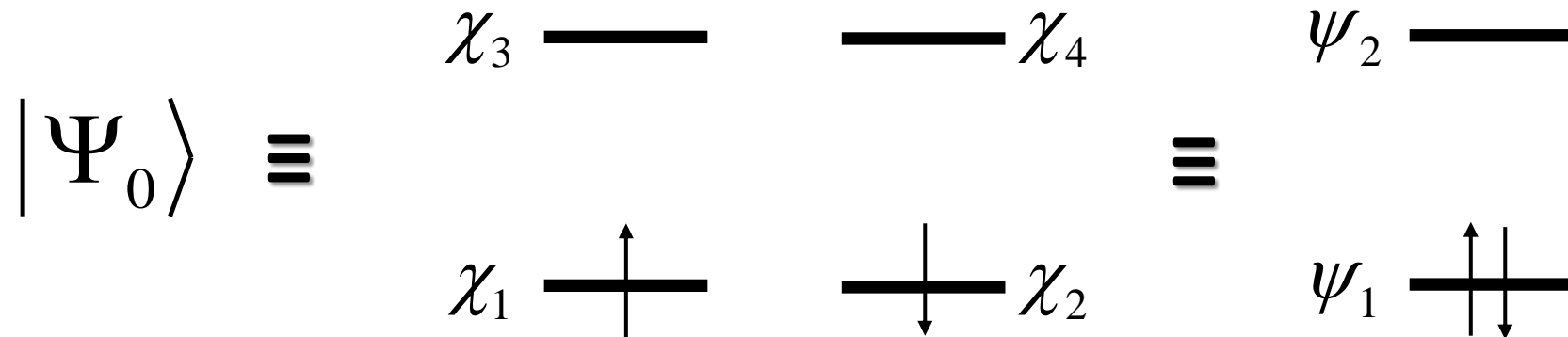
$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\omega)$$

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

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

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

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

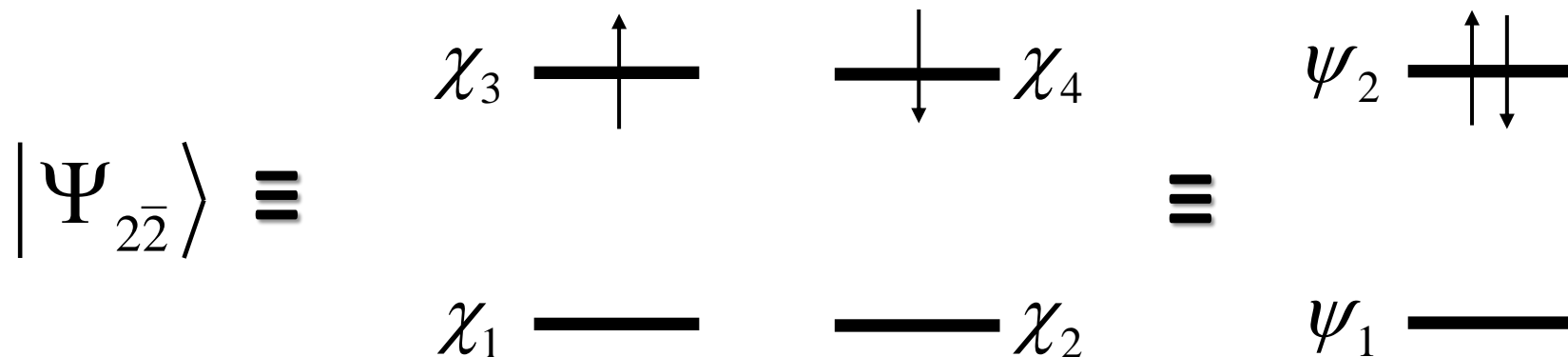
$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\omega)$$

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

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

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

Para um estado duplamente excitado :



Porque considerar mais do que um determinante de Slater?

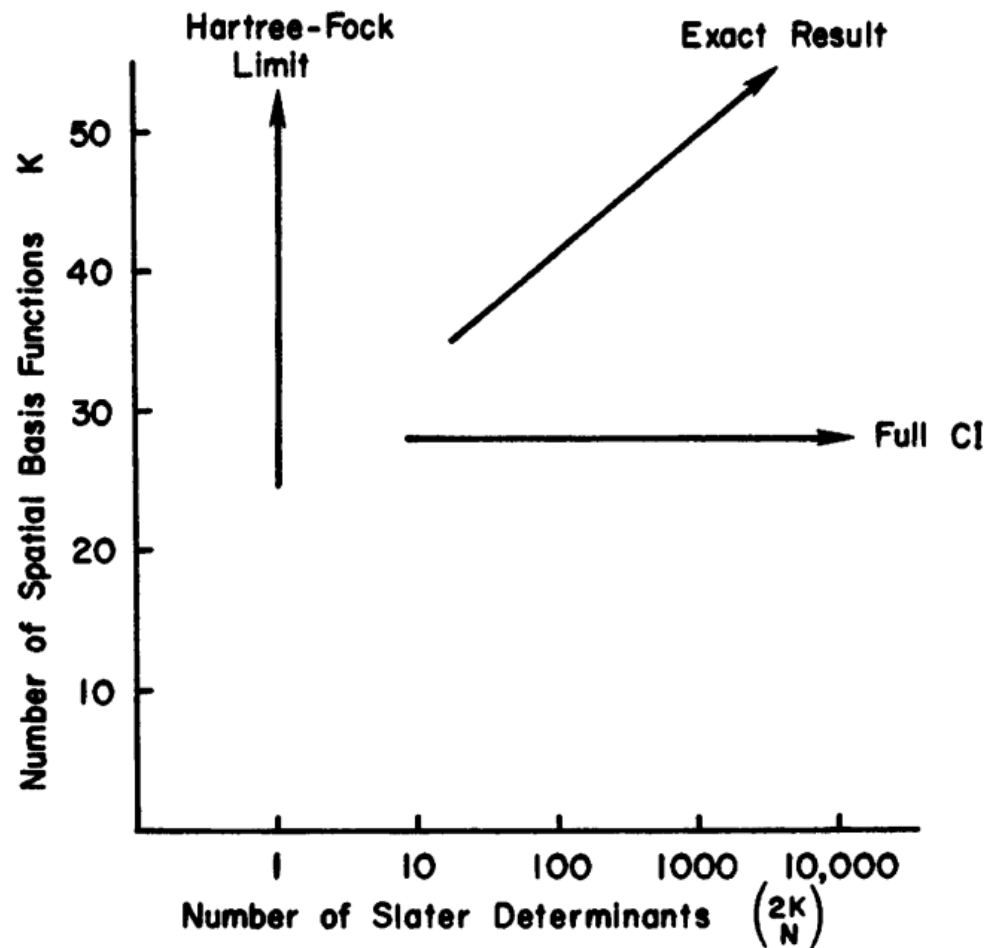
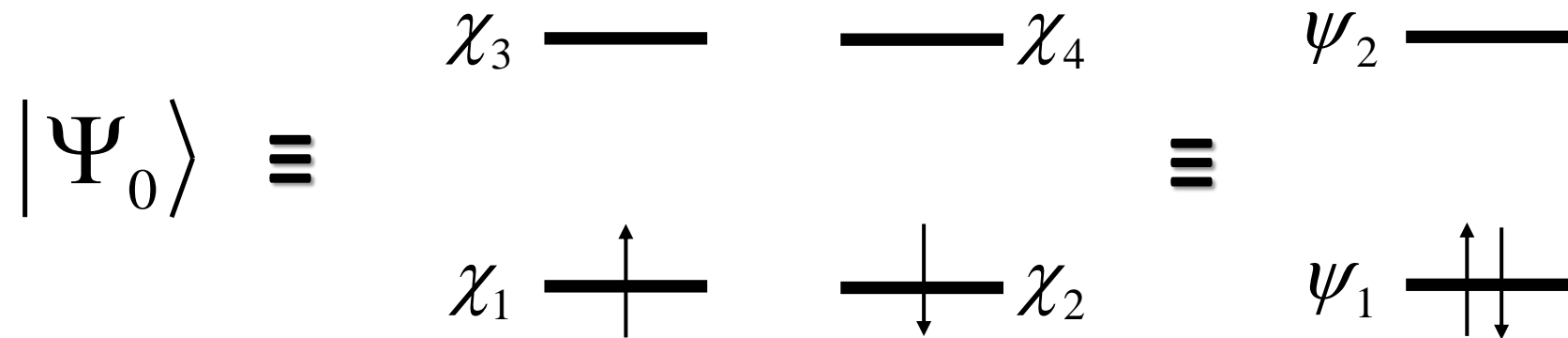


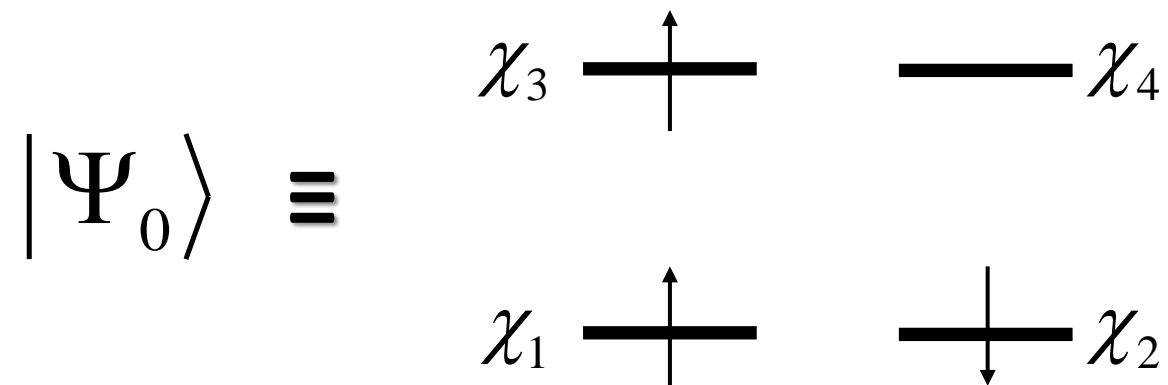
Figure 2.9 Dependence of calculations on size of one-electron and N -electron basis sets.

Restricted Hartree-Fock

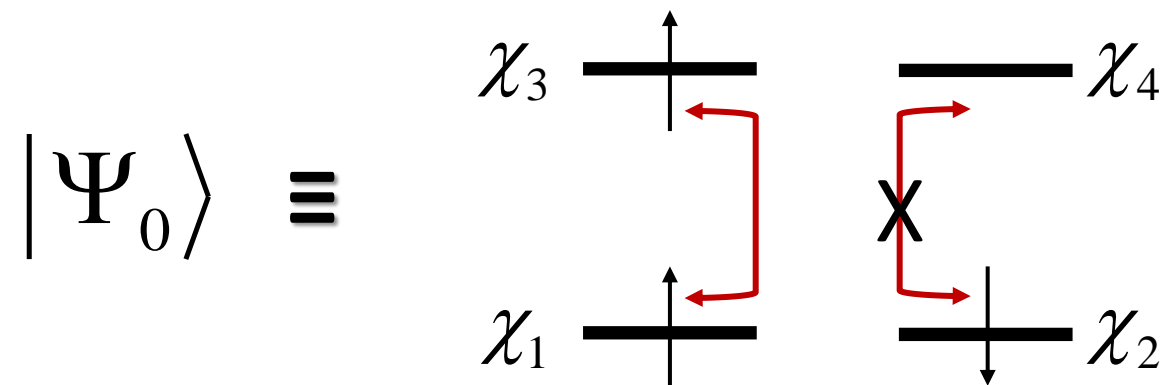


Nesta expressão estamos a assumir que a energia é igual em χ_1 e χ_2 .

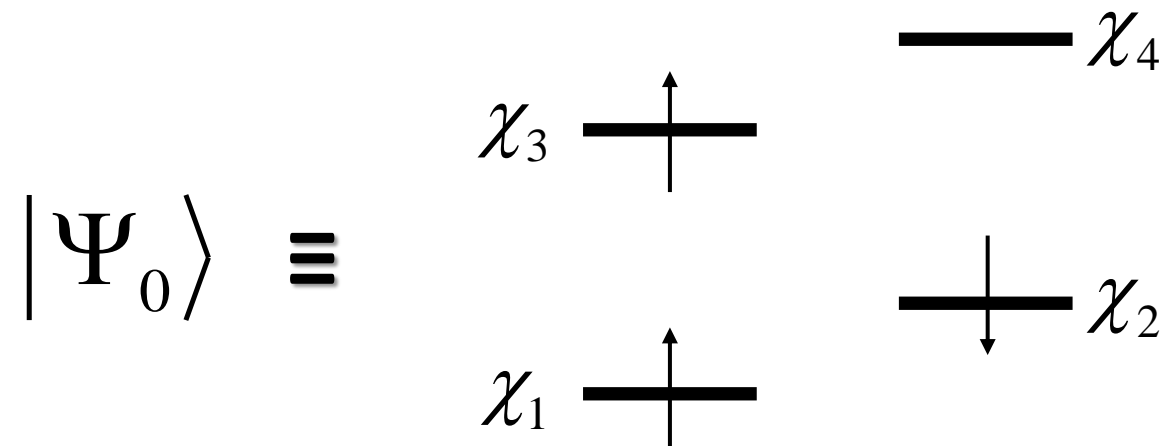
Unrestricted Hartree-Fock



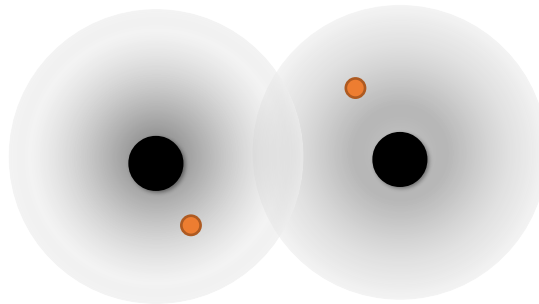
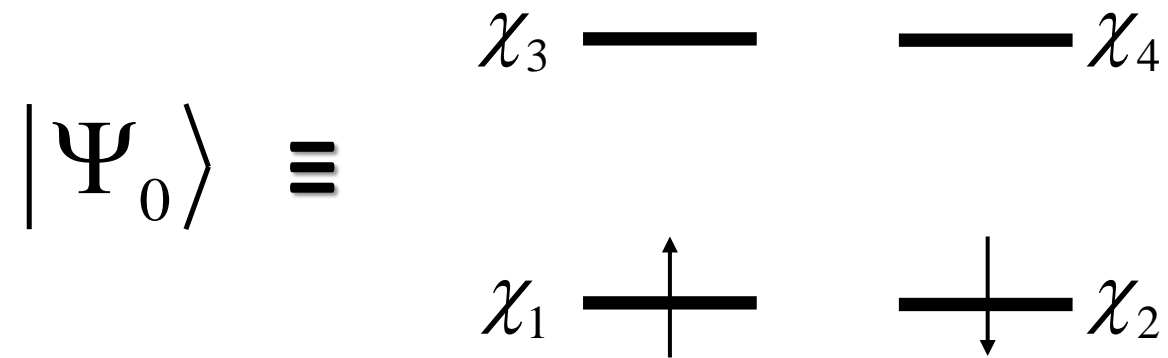
Unrestricted Hartree-Fock



Unrestricted Hartree-Fock



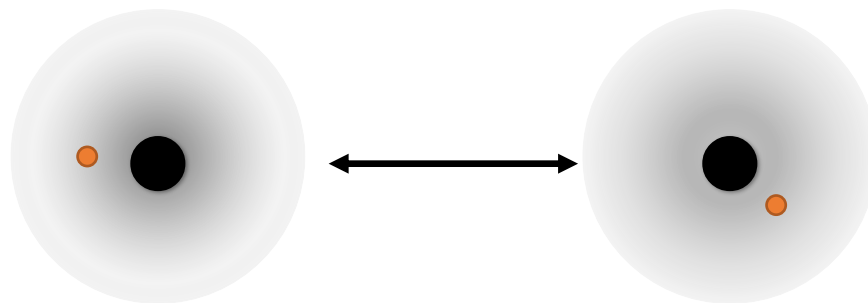
Energia de Dissociação Homolítica na molécula de H₂:



Os dois elétrons 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.