

Química Computacional (2020-2021)

Trabalho Prático 4b. Potencial intermolecular para a molécula de H₂.

Protocolo

Utilizando o programa ORCA construa o potencial intermolecular para a molécula de H₂. Para o efeito realize os seguintes cálculos:

- i) Edite um ficheiro de entrada com o nome **h2.inp** (as informações em itálico não devem ser utilizadas ou devem estar comentadas tal como mostrado):

```
#  
# RHF H2 #RHF=Restricted Hartree-Fock; base=STO-3G  
#  
! RHF STO-3G  
* xyz 0 1 #coordenadas xyz; carga e multiplicidade 2S+1; S=spin total  
H 0.0 0.0 0.0 #coordenadas cartesianas (Å) primeiro átomo de H  
H 1.0 0.0 0.0 #coordenadas cartesianas (Å) segundo átomo de H  
*
```

Execute o seguinte comando na diretoria onde criou o ficheiro anterior:

nohup orca h2.inp > h2.out & (LINUX/ MACOS)

orca h2.inp > h2.out (WINDOWS)

- ii) Calcule a energia da molécula de H₂ para diferentes distâncias H···H. Realize os cálculos para o seguinte conjunto (20 pontos): {0.18, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0} (valore em Å), utilizando o seguinte ficheiro de entrada com o nome **h2rhf.inp**:

```
#  
# RHF H2 PES  
#
```

```

! 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
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 {r}
*

```

Após ter guardado o ficheiro, executou-se o seguinte comando:

```

nohup orca h2rhf.inp > h2rhf.out &           (LINUX/MACOS)
orca h2rhf.inp > h2rhf.out                   (WINDOWS)

```

iii) Edite um ficheiro de entrada **h.inp** e calcule a energia do átomo de hidrogénio. Utilize as instruções para o ficheiro **h2.inp** como ponto de partida. Neste caso utilize o método UHF STO-3G (UHF=*Unrestricted Hartree-Fock*) e defina a multiplicidade apropriada para o átomo de H no ficheiro de entrada. Execute o Orca para obter o ficheiro **h.out**.

iv) Repita o passo *ii)* com o método UHF para a molécula de H₂. Para o efeito utilize o ficheiro de entrada **h2uhf.inp** para os cálculos:

```

#
# UHF H2 PES           UHF=Unrestricted Hartree-Fock; base=STO-3G
#
! UHF STO-3G TightSCF
% scf BrokenSym 1,1           # Quebra de simetria de spin e espacial
end
%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
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 {r}
*

```

Para realizar o cálculo execute o seguinte comando:

nohup orca h2uhf.inp > h2uhf.out & (LINUX/MACOS)
orca h2uhf.inp > h2uhf.out (WINDOWS)

Tratamento de Resultados

1. Abra o ficheiro de saída **h2.out**, leia com atenção as informações no ficheiro e identifique a energia eletrónica, a energia de repulsão nuclear e a energia total, $E(\text{RHF})$, dadas em unidades atómicas de energia (Hartree). (1 Hartree = 627.5095 kcal·mol⁻¹ = 27.2116 eV = 2625.50 kJ·mol⁻¹). Calcule o valor da energia de repulsão nuclear para a configuração usada da molécula de H₂ e verifique que obtém o valor dado no ficheiro h2.out.
2. Explique como preparou o ficheiro **h.inp**, solicitado no ponto *iii*).
3. Abra o ficheiro **h2rhf.trjact.dat** criado automaticamente após o cálculo do ponto *ii*) e copie os valores das distâncias e das respetivas energias, $E(\text{H}_2)$, para duas colunas numa folha de cálculo.
4. Abra o ficheiro **h.out**, identifique a energia do átomo de hidrogénio, $E(\text{H})$, e copie o resultado para a folha de Excel.
5. Na folha de cálculo construa uma tabela com a diferença de energia $E(\text{H}_2) - 2 \cdot E(\text{H})$ em função da distância H-H.
6. Repita os passos c) e e) com os resultados obtidos pelo método UHF para a molécula de H₂.

7. Construa um gráfico onde compara os valores de diferença de energia $E(\text{H}_2) - 2 \cdot E(\text{H})$ obtidos de acordo com os métodos RHF e UHF. Discuta as razões para as semelhanças e diferenças entre os dois cálculos.

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).

Neese, F., Wennmohs, F., *ORCA – An ab initio, DFT and semi-empirical SCF-MO Package*; ORCA Manual Version 4.1.2. (pag. 122).