

QFL - 5608:  
Métodos Ab Initio Multiconfiguracionais:  
Introdução e Aplicações Recentes  
Lista de Exercícios IV

Antonio Carlos Borin

14/04/2015

1. Construa o diagrama de orbitais moleculares para as moléculas  $H_2$  ( $R_e = 0.714 \text{ \AA}$ ),  $N_2$  ( $R_e = 1.908 \text{ \AA}$ ) e  $O_2$  ( $R_e = 1.208 \text{ \AA}$ ) empregando o método Hartree-Fock e o conjunto mínimo de bases atômicas; faça os cálculos com e sem simetria. Você pode empregar um programa para facilitar a visualização dos orbitais.
  - (a) Qual o grupo pontual utilizado pelo programa? Qual a tabela de correlação entre o grupo pontual utilizado e o que representa a molécula?
  - (b) Analisando o arquivo de saída dos cálculos, identifique os orbitais moleculares ocupados e a composição deles em termos dos orbitais atômicos.
  - (c) Utilizando a tabela de correlação, utilize a notação do grupo pontual ao qual a molécula pertence para definir os orbitais moleculares.
  - (d) Represente graficamente cada um dos orbitais moleculares.
  - (e) Dispondo os orbitais moleculares em ordem crescente de energia, escreva a configuração eletrônica para cada uma das moléculas.
  - (f) Existe alguma diferença entre os cálculos com e sem simetria? Comente.
2. Uma comparação didática entre as funções Gaussianas (GTO) e de Slater (STO) pode ser encontrada no artigo *Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A Comparison*, Alexandre L. Magalhães, *J. Chem. Educ.* 2014, 91, 2124 - 2127. Como material suplementar, o autor disponibiliza uma planilha Excel, com as quais alguns experimentos podem ser realizados. Estude o texto e faça os exercícios sugeridos. Outra sugestão é o artigo: *A Systematic Approach for Understanding Slater Gaussian Functions in Computational Chemistry*, B. Stewart, D. J. Hylton e N. Ravi *J. Chem. Educ.* 2013, 90, 609 - 612.
3. Considere a molécula de  $H_2O$ . Usando o conjunto de bases mínimo, qual o número total de funções para representar minimamente a molécula de  $H_2O$ ? Determine, também, o número de funções base e de Gaussianas utilizadas em um cálculo do HCl empregando o conjunto base 6-31G. Não utilize nenhum programa em ambos os casos.
4. Usando a geometria experimental para a molécula de água (use simetria  $C_{2v}$ ), calcule a energia eletrônica empregando o método Hartree-Fock e os seguintes conjuntos de bases atômicas: (i) STO-3G, (ii) 3-21G, (iii) 6-31G e (iv) 6-31G(d,p). Para cada cálculo, identifique:

- (a) O número de funções no conjunto de bases atômicas e o número de funções primitivas. Identifique, em cada conjunto base, os coeficientes e expoentes de cada função primitiva, na composição das funções contraídas.
- (b) Em qual dos conjuntos estão presentes funções de polarização? Quais são?
- (c) Construa uma tabela mostrando a energia total obtida com cada uma das bases atômicas; faça um gráfico da energia total em função do conjunto de bases atômicas e discuta o resultado.
5. Agora, otimize a geometria da molécula de água utilizando o método Hartree-Fock e os conjuntos de bases atômicas STO-3G, 6-31G, 6-31G\* e 6-31G\*\* e cc-pV6Z.
- (a) Compare a geometria otimizada com a geometria experimental em cada caso. Discuta os resultados enfatizando a qualidade das diferentes bases atômicas empregadas.
- (b) Usando a geometria calculada no nível HF/cc-pV6Z, faça as seguintes comparações com os valores obtidos com as outras bases atômicas (é necessário refazer o cálculo para cada base atômica, na geometria HF/cc-pV6Z):
- Erro relativo na energia;
  - Erro relativo nas distância de ligação e ângulo.
  - Comente sobre o efeito das funções de polarização na energia e nos parâmetros estruturais.
- (c) Analise, também, o comportamento do momento de dipolo (na geometria otimizada) em função do conjunto de bases atômicas, comparando com o valor experimental.
6. Vamos examinar a convergência da energia total com a saturação da base atômica (base de um elétron). Calcule a energia HF da molécula de benzeno com as seguintes bases atômicas: cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ. Faça um gráfico mostrando a convergência da energia total. Use a geometria otimizada com o método SCF e a base atômica cc-pVDZ em todos os cálculos.
7. Calcule a curva de energia potencial para a molécula de  $H_2$  empregando o método RHF e o conjunto de bases atômicas 6-31G. No mesmo nível de cálculo, calcule a energia do átomo de hidrogênio. Obtenha o menor valor de energia da molécula de  $H_2$ , ou seja a energia correspondente à distância internuclear de equilíbrio. A partir do valor de energia no ponto de equilíbrio e da energia com os átomos de H separados por 20.0 Å, obtenha a energia de dissociação da molécula de  $H_2$ . Considerando que os átomos separados por 20.0 Å não interagem, qual deveria ser a energia obtida? O valor calculado corresponde ao valor esperado? Analise a função de onda e procure por uma explicação.