

QFL - 5608:  
Métodos Ab Initio Multiconfiguracionais:  
Introdução e Aplicações Recentes  
Prova I

Antonio Carlos Borin

09/05/2018

## 1 Exercícios teóricos

1. Trabalhando com a molécula de naftaleno, utilizando o grupo pontual  $C_{2v}$  (eixo  $C_2$  perpendicular ao plano) e um orbital  $p$  em cada átomo de carbono, obtenha o número total de orbitais moleculares  $\pi$  pertencentes a cada uma das simetrias possíveis.
2. O estado fundamental da molécula  $\text{ClO}_2$  é  ${}^2B_1$ . Quais estados eletrônicos são acessíveis por transições envolvendo dipolo elétrico?
3. Suponha que  $|K\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3\rangle$ , onde  $\{\chi_i\}$  é um conjunto de spin-orbitais. Mostre que:

$$\begin{aligned} \langle K|H|K\rangle = & \langle 1|h|1\rangle + \langle 2|h|2\rangle + \langle 3|h|3\rangle \\ & + \langle 12||12\rangle + \langle 13||13\rangle + \langle 23||23\rangle \end{aligned} \quad (1)$$

4. Empregando a definição para o operador de Fock  $f$ ,

$$f(1) = h(1) + \sum_b J_b(1) + K_b(1) \quad (2)$$

mostre que a energia dos orbitais pode ser escrita como:

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i|f|\chi_i\rangle = \langle i|h|i\rangle + \sum_b \langle ib||ib\rangle \quad (3)$$

5. Supondo um sistema representado por um único determinante de Slater Hartree-Fock, o teorema de Koopman indica que o potencial de ionização para produzir um sistema contendo  $N - 1$  elétrons, obtido removendo-se um elétron do spin-orbital  $\chi_a$ , é igual a  $-\varepsilon_a$ . Mostre que isso é verdadeiro.
6. Prove o teorema de Brillouin.

## 2 Cálculo Hartree-Fock para a molécula de água.

1. A geometria da molécula de água próxima da estrutura experimental é dada na Tabela 1. De acordo com essas coordenadas, a origem está no centro de massa, os átomos estão no plano  $xy$  e o eixo  $z$  é o eixo de rotação principal.

**Tabela 1:** Coordenadas dos átomos da molécula de água (Å).

| Átomo | x     | y      | z      |
|-------|-------|--------|--------|
| O     | 0.000 | 0.000  | 0.000  |
| H     | 0.000 | 0.751  | -0.465 |
| H     | 0.000 | -0.751 | -0.465 |

- (a) De acordo com as coordenadas apresentadas na Tabela 1, calcule a distância entre os átomos OH e o ângulo H–O–H.
- (b) Qual grupo pontual pode ser empregado para representar essa estrutura? Use argumentos e operações de simetria (representações matriciais) para justificar sua escolha. Você poderá ter duas opções; neste caso, faça a correlação entre as representações irredutíveis dos dois grupos pontuais.
2. Considere que o seguinte conjunto de funções base seja empregado no cálculo:  $\phi_1(\text{O}) = 1s$ ;  $\phi_2(\text{O}) = 2s$ ;  $\phi_3(\text{O}) = 2p_x$ ;  $\phi_4(\text{O}) = 2p_y$ ;  $\phi_5(\text{O}) = 2p_z$ ;  $\phi_6(\text{H}_a) = 1s$ ;  $\phi_7(\text{H}_b) = 1s$ . Veja lista de Exercícios 5.

Com esse conjunto de bases atômicas, a matriz de *overlap* (a.u.) (Eq. 4) é:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1.000 & & & & & & & \\ 0.237 & 1.000 & & & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 1.000 & & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 1.000 & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 1.000 & & & \\ 0.055 & 0.479 & 0.000 & 0.313 & -0.242 & 1.000 & & \\ 0.055 & 0.479 & 0.000 & -0.313 & -0.242 & 0.256 & 1.000 & \end{pmatrix} \quad (4)$$

Usando argumentos de simetria, explique a estrutura da  $\mathbf{S}$ . Note que, a  $\mathbf{S}$  está representada na forma triangular inferior.

3. A matriz *energia cinética* (a.u.) (Eq. 5) é:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 29.003 & & & & & & & \\ -0.168 & 0.808 & & & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 2.529 & & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 2.529 & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 2.529 & & & \\ -0.002 & 0.132 & 0.000 & 0.229 & -0.177 & 0.760 & & \\ -0.002 & 0.132 & 0.000 & -0.229 & -0.177 & 0.009 & 0.760 & \end{pmatrix} \quad (5)$$

Como no item anterior, use argumentos de simetria para explicar a estrutura da matriz.

4. A matriz para a *atração nuclear* (a.u.) (Eq. 6) é:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} -61.733 & & & & & & \\ -7.447 & -10.151 & & & & & \\ 0.000 & 0.000 & -9.926 & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & -10.152 & & & \\ 0.019 & 0.226 & 0.000 & 0.000 & -10.088 & & \\ -1.778 & -3.920 & 0.000 & -0.228 & 0.184 & -5.867 & \\ -1.778 & -3.920 & 0.000 & 0.228 & 0.184 & -1.652 & -5.867 \end{pmatrix} \quad (6)$$

A soma das integrais de energia cinética e atração nuclear é conhecida, normalmente, como parte de 1-elétron ou *core* da matriz de Fock, sendo abreviada por  $\mathbf{H}$  ( $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$ ). O operador de Fock pode ser escrito como  $\mathbf{F} = \mathbf{H} + \mathbf{G}$ , sendo  $\mathbf{F}$  a matriz de Fock,  $\mathbf{H}$  a matriz de 1-elétron e  $\mathbf{G}$  a parte da matriz de Fock que contém as integrais de 2-elétrons e 4-índices.

Em outros termos, para encontrar os orbitais moleculares empregando o método Hartree-Fock é preciso resolver o determinante secular (Eq. 7)

$$\begin{vmatrix} F_{11} - ES_{11} & F_{12} - ES_{12} & \cdots & F_{1N} - ES_{1N} \\ F_{21} - ES_{21} & F_{22} - ES_{22} & \cdots & F_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} - ES_{N1} & F_{N2} - ES_{N2} & \cdots & F_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} \quad (7)$$

e encontrar as diversas raízes. Os elementos da matriz de Fock ( $\mathbf{F}$ ) são definidos por

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \nu \rangle - \langle \mu | + \sum_k^N \frac{Z_k}{r_k} | \nu \rangle + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (8)$$

A matriz densidade que aparece na Eq. 8 é definida como:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{ocup.}} a_{\lambda i} a_{\sigma i} \quad (9)$$

sendo  $a$  os coeficientes das funções base nos orbitais moleculares ocupados.

- (a) Baseado nessas informações, o que é necessário para iniciar o cálculo RHF? Qual a maneira mais simples de fazer isso? Nesse caso, como ficará o operador de Fock?
5. Uma alternativa para se obter a matriz densidade inicial é fazer um cálculo aproximado, como o método de Hückel. Supondo que o método do Hückel tenha fornecido o seguinte conjunto de orbitais moleculares

- (a) Identifique cada um dos orbitais moleculares, em termos dos orbitais atômicos.
- (b) Utilizando esse conjunto de orbitais moleculares, calcule os elementos  $P_{11}$ ,  $P_{21}$  e  $P_{52}$  da matriz  $\mathbf{P}$ . Com os orbitais de Hückel a matriz densidade é dada por (Eq. 10):

$$\begin{pmatrix} 2.108 & & & & & & \\ -0.456 & 2.010 & & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 2.000 & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.737 & & & \\ -0.104 & 0.618 & 0.000 & 0.000 & 1.215 & & \\ -0.022 & -0.059 & 0.000 & 0.539 & -0.482 & 0.606 & \\ -0.022 & -0.059 & 0.000 & -0.539 & -0.482 & -0.183 & 0.606 \end{pmatrix} \quad (10)$$

**Tabela 2:** Orbitais moleculares para a molécula de H<sub>2</sub>O empregando o método de Hückel (Å).

|   | 1          | 2          | 3          | 4          | 5         |
|---|------------|------------|------------|------------|-----------|
| 1 | 0.994 311  | -0.232 461 | 0.000 000  | -0.107 246 | 0.000 000 |
| 2 | 0.025 513  | 0.833 593  | 0.000 000  | 0.556 639  | 0.000 000 |
| 3 | 0.000 000  | 0.000 000  | 0.000 000  | 0.000 000  | 1.000 000 |
| 4 | 0.000 000  | 0.000 000  | 0.607 184  | 0.000 000  | 0.000 000 |
| 5 | -0.002 910 | -0.140 863 | 0.000 000  | 0.766 551  | 0.000 000 |
| 6 | -0.005 147 | 0.155 621  | 0.444 175  | -0.285 923 | 0.000 000 |
| 7 | -0.005 147 | 0.155 621  | -0.444 175 | -0.285 923 | 0.000 000 |

### 3 Cálculo Hartree-Fock para a molécula de água. Algumas propriedades

1. Suponha que os orbitais moleculares SCF convergidos são os contidos na Tabela 3. Além

**Tabela 3:** Orbitais moleculares SCF convergidos para a H<sub>2</sub>O; "En." é a energia (unidades atômicas) do orbital molecular.

|     | Orb. 1     | Orb. 2     | Orb. 3    | Orb. 4    | Orb. 5    | Orb. 6    |
|-----|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| En. | -20.240 94 | -1.272 118 | -0.621 73 | -0.453 92 | -0.391 76 | 0.612 93  |
| 1   | 0.994 11   | -0.232 51  | 0.000 00  | -0.103 56 | 0.000 00  | -0.133 40 |
| 2   | 0.026 72   | 0.830 85   | 0.000 00  | 0.539 20  | 0.000 00  | 0.897 46  |
| 3   | 0.000 00   | 0.000 00   | 0.000 00  | 0.000 00  | 1.000 00  | 0.000 00  |
| 4   | 0.000 00   | 0.000 00   | 0.606 77  | 0.000 00  | 0.000 00  | 0.000 00  |
| 5   | -0.004 42  | -0.132 16  | 0.000 00  | 0.778 28  | 0.000 00  | -0.742 88 |
| 6   | -0.006 05  | 0.159 19   | 0.444 53  | -0.274 94 | 0.000 00  | -0.802 46 |
| 7   | -0.006 05  | 0.159 19   | -0.444 53 | -0.274 94 | 0.000 00  | -0.802 46 |

dos orbitais moleculares convergidos, temos também os seguintes valores convergidos:

**Energia cinética eletrônica:** 74.606 167 403 a.u..

**Energia de atração elétron-núcleo:** -197.098 028 755 a.u..

**Energia de repulsão elétron-elétron:** 38.265 406 023 a.u..

**Energia de repulsão núcleo-núcleo:** 9.264 701 265 a.u..

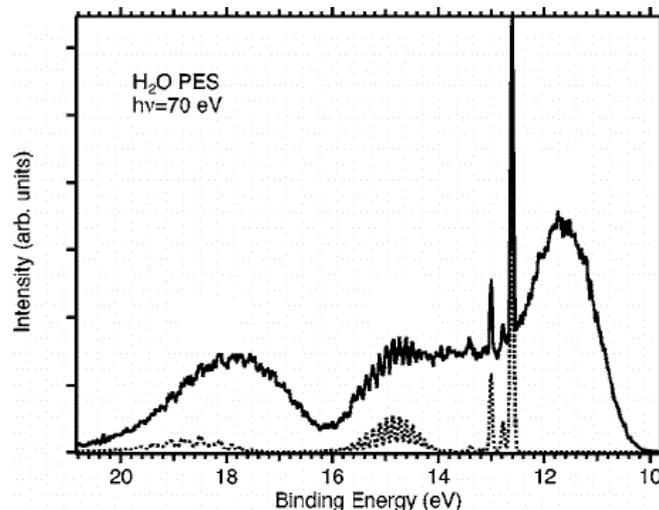
- O teorema virial afirma que  $-2 \langle T \rangle = \langle V \rangle$ . O teorema virial é satisfeito neste caso? Caso não seja, qual o erro em relação ao valor exato?
- O valor da energia SCF é -74.961 754 a.u.. Usando as energias dos orbitais (Tabela 3) e as energias listadas anteriormente, calcule o valor de energia para a molécula de água e compare com o resultado SCF.
- Qual a consequência química para o fato da energia do Orb. 6 ser positiva?

(d) Como sabemos, os elementos da matriz densidade são calculados como:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{occ}} a_{\lambda i} a_{\sigma i}. \quad (11)$$

Mostre que o elemento  $P_{21} = -0,456$ .

- (e) O conjunto de base atômica foi apresentado no exercício anterior. Usando aquele conjunto, interprete a composição dos orbitais moleculares ocupados da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , como apresentados na Tabela 3.
- (f) Usando a matrix de recobrimento ( $\mathbf{S}$ ) apresentada anteriormente; como a geometria não foi alterada, a  $\mathbf{S}$  é a mesma), mostre que o orbital molecular 2 está normalizado. Observe que o conjunto de bases atômicas não é, necessariamente, ortogonal; portanto, os coeficientes dos orbitais atômicos não podem ser utilizados diretamente para medir a composição percentual de cada orbital atômico para o respectivo orbital molecular.
- (g) Após verificar se o orbital molecular 2 está normalizado, indique qual a contribuição percentual do orbital atômico 2s no orbital molecular 2.
- (h) A Figura 1 apresenta o espectro fotoeletrônico da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . Neste tipo de experimento, fótons de alta energia são absorvidos pela molécula que passam a emitir elétrons cuja energia cinética é monitorada. A diferença entre a energia cinética do elétron e do fóton é proporcional à energia com a qual o elétron está ligado na molécula; ou seja, a energia de cada banda (neste caso com resolução vibracional) é proporcional à energia do molecular a partir do qual o elétron é emitido. Usando as



**Figura 1:** Espectro fotoeletrônico da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ .

energias dos orbitais moleculares (Tabela 3), identifique o estado eletrônico (simetria espacial e multiplicidade de spin) associado a cada banda do espectro apresentado na Figura 1. Suponha que a origem das bandas estejam localizadas em 12.6 eV, 14.1 eV e 17.4 eV, aproximadamente.

2. *Cargas parciais.* Na teoria Hartree-Fock restrita, o número total de elétrons  $N$  é dado por:

$$N = 2 \sum_j^{\text{occ}} \int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \psi_j^*(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j, \quad (12)$$

pois cada orbital molecular normalizado é ocupado por dois elétrons. Mostre que empregando a expansão linear em termos de orbitais atômicos, temos:

$$N = 2 \sum_j^{\text{occ}} \left( \sum_r c_{jr}^2 + \sum_{r \neq s} c_{jr} c_{js} S_{rs} \right). \quad (13)$$

Na Eq. 13 podemos observar que o número total de elétrons pode ser dividido em dois termos: (i) um deles incluindo apenas o quadrado de funções bases atômicas e (ii) o outro incluindo produtos de duas funções bases atômicas diferentes. Os termos associados a uma única função base atômica (primeiro termo do lado direito da Eq. 13) deve ser interpretado como pertencente totalmente ao átomo no qual a base atômica está centrada. O segundo termo do lado direito da Eq. 13 representa os elétrons *compartilhados* entre funções bases. Mulliken sugeriu que esse termos seja dividido igualmente entre os dois átomos nos quais as funções bases  $r$  e  $s$  estão centradas. Nessas condições, a população atômica no átomo  $k$ ,  $N_k$ , é:

$$N_k = 2 \sum_j^{\text{occ}} \left( \sum_{r \in k} c_{jr}^2 + \sum_{r, s \in k, r \neq s} c_{jr} c_{js} S_{rs} + \sum_{r \in k, s \notin k} c_{jr} c_{js} S_{rs} \right). \quad (14)$$

Usando a notação de matrix densidade, mostre que a Eq. 14 pode ser reescrita como:

$$N_k = \sum_{r \in k} P_{rr} + \sum_{r, s \in k, r \neq s} P_{rs} S_{rs} + \sum_{r \in k, s \notin k} P_{rs} S_{rs}. \quad (15)$$

Sabendo que a matriz densidade final é:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 2.106 & & & & & & & \\ -0.445 & 1.964 & & & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 2.000 & & & & & \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.736 & & & & \\ -0.105 & 0.619 & 0.000 & 0.000 & 1.246 & & & \\ -0.015 & -0.032 & 0.000 & 0.539 & -0.470 & 0.597 & & \\ -0.015 & -0.032 & 0.000 & -0.539 & -0.470 & -0.193 & 0.597 & \end{pmatrix} \quad (16)$$

calcule a carga atômica em Ha (átomo de hidrogênio "a"). Calcule, também, a carga atômica parcial em Ha, como:

$$q_k = Z_k - N_k \quad (17)$$

Qual será a carga parcial em Hb?